

УДК 543.422.25+547.586.597

СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР ^2H ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ ПРИ ПРИРОДНОМ СОДЕРЖАНИИ ДЕЙТЕРИЯ

Н.М. Сергеев, С.М. Гердов, Ю.К. Гришин, В.А. Рознятовский

(кафедра органической химии; e-mail: sergeyev@nmr.chem.msu.su)

Измерено время релаксации T_1 для ядер дейтерия в нескольких дейтерированных соединениях (метанол- d_4 , бензол- d_6 , диметилсульфоксид- d_6) при повышенной температуре (в диапазоне 300–375 К). Во всех случаях наблюдался почти линейный рост времени T_1 с ростом температуры, подтверждающий увеличение подвижности молекул и уменьшение времени корреляции. Можно ожидать значения T_1 порядка 2–3 с для дейтронов в небольших органических молекулах при температуре выше 350 К. Таким образом, для стандартной неоднородности магнитного поля порядка 0,5 Гц в спектрах ЯМР ^1H можно получить ширину линий порядка 0,1 Гц в спектрах ЯМР ^2H . Подобные высоко разрешенные спектры ЯМР ^2H дают информацию о химических сдвигах и константах спин-спинового взаимодействия $J(\text{H-D})$ (или $J(\text{H-H}) = (\gamma_{\text{H}}/\gamma_{\text{D}}) J(\text{H-D})$ при пренебрежении изотопными эффектами на константы спин-спинового взаимодействия), в том числе и о КССВ между магнитно эквивалентными протонами ненаблюдаемых в спектрах ЯМР ^1H . При использовании спектров ЯМР ^2H для этанола, пропанола, 1,2-дихлорэтана и 1,4-диоксана получены новые или более точные данные.

Ключевые слова: спектроскопия ЯМР ^2H , времена релаксации, $J(\text{H-D})$, $J(\text{H-H})$, этанол, пропанол, 1,2-дихлорэтан и 1,4-диоксан.

Хорошо известно, что время спин-решеточной и спин-спиновой релаксации для ядер дейтерия определяется в основном механизмом квадрупольной релаксации [1, 2]. Для типичных значений градиента электрического поля в связях C–H и для подвижных жидкостей с временем корреляции порядка 10^{-12} с время релаксации равно 0,1–0,5 с. Это соответствует тому, что обычно спектры ЯМР ^2H жидкостей характеризуются уширениями линий порядка 1–5 Гц, которые ограничивают их использование в структурном анализе. Следует, впрочем, ожидать, что время корреляции сокращается с ростом температуры. Таким образом, можно получить при повышенной температуре более узкие линии в спектрах ЯМР ^2H , т.е. перспективы наблюдения более разрешенных спектров ЯМР ^2H представляются вполне реалистичными.

Предыдущие исследования температурной зависимости времени релаксации T_1 для ядер ^2H в воде D_2O [3] показывают, что в температурном диапазоне 273–373 К время релаксации T_1 изменяется от 0,2 до 2 с. Это позволяет ожидать, что ширина резонансной линии в спектре ЯМР ^2H в тяжелой воде составит порядка 0,1 Гц (в предположении, что $T_1 = T_2$). Для подтверждения универсальности такого явления мы провели изучение температурного поведения T_1 в других системах и показали перспективность измерения спектров при повышенной температуре. В этой ста-

тье мы приводим данные о температурной зависимости времени T_1 в простых органических жидкостях, а также о химических сдвигах и КССВ, полученных из высоко разрешенных спектров ЯМР.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^2H (46,05 МГц) были получены на ЯМР-спектрометре «Bruker DPX-300», снабженном 10-миллиметровым селективным дейтерным датчиком. Стабилизация резонансных условий осуществлялась с помощью сигнала ЯМР ^{19}F гексафторбензола (5 об.%), который добавляли к образцам. Длительность 90° импульса для ядер ^2H составляла 18 мкс. Время спин-решеточной релаксации ядер дейтерия (T_1), измеряли с помощью методики *inversion-recovery* для вектора ядерной намагниченности. Измерения времени релаксации T_1 проводили в относительно узком температурном интервале при температуре выше комнатной. Получены данные для метанола- d_4 , этанола- d_6 , бензола- d_1 и диметилсульфоксида- d_6 . Для этанола- d_6 экспериментальные зависимости времени релаксации T_1 для ядер дейтерия в группах CD_3 , CD_2 и OD представлены на рис. 1. Для измерения констант $J(\text{H-D})$ число накоплений определялось необходимостью достижения высокого уровня сигнал/шум. Время выборки сигнала свободной индукции составило 5 с. Для улучшения разрешения в спектрах

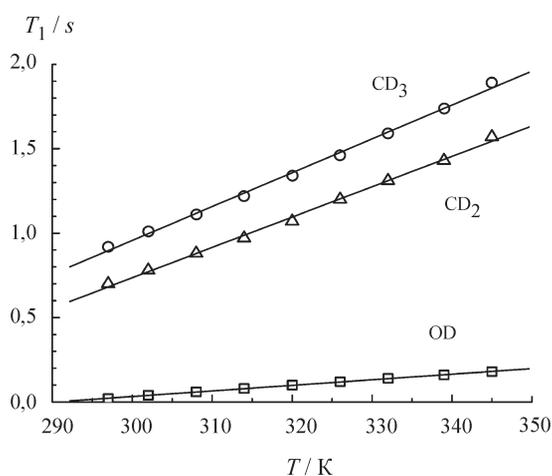


Рис. 1. Температурная зависимость времени релаксации T_1 для метильной (CD_3), метиленовой (CD_2) и гидроксильной (OD) групп в этаноле- d_6

использовали процедуру дополнения сигнала свободной индукции нулями. При дополнении сигнала точками до 64 К достигалось цифровое разрешение на уровне 0,02 Гц.

Результаты и обсуждение

Ширина линий в спектрах ЯМР 2H

В общем случае, экспериментальная ширина линий ($\Delta\nu_{1/2}$) определяется двумя вкладками:

- от неоднородности магнитного поля ($(\Delta\nu_{1/2})_{\text{inhom}}$;
- от внутренней релаксации ($(\Delta\nu_{1/2})_{\text{intrinsic}}$).

Очевидно, что эффекты неоднородности магнитного поля должны быть существенно меньше в спектрах ЯМР 2H , чем в спектрах ЯМР 1H , так как имеет место соотношение

$$(\Delta\nu_{1/2})_{\text{inhom}}^H / (\Delta\nu_{1/2})_{\text{inhom}}^D = \gamma_H / \gamma_D. \quad (1)$$

Например, при эффектах неоднородности в спектрах ЯМР 1H , равных 0,5 Гц соответствующие уширения в спектрах ЯМР 2H будут составлять менее 0,1 Гц. Следовательно, для $T_1 = 3$ с при достаточно высоком уровне экспериментального разрешения (не хуже чем 0,5 Гц для протонов) вполне возможно получение в спектрах ЯМР 2H ширины линий порядка 0,1 Гц.

Зависимость времени релаксации T_1 от температуры

В пределе быстрого сужения (т.е. при условии $\omega\tau \ll 1$, что имеет место для подвижных невязких жидкостей) скорость релаксации обусловленная квадрупольным механизмом может быть выражена следующим образом [2] (в предположении, что $T_1 = T_2$):

$$1/T_1 = 1/T_2 = (3/8)(e^2qQ/h)^2\tau. \quad (2)$$

Здесь q – градиент электрического поля, Q – квадрупольный момент ядра, τ – время корреляции. Для сферических молекул с радиусом a и для жидкости с микровязкостью η время корреляции может быть представлено как

$$\tau = 4\eta\pi a^3/3kT. \quad (3)$$

Очевидно, что с ростом температуры время корреляции уменьшается и, следовательно, увеличивается время релаксации.

Из экспериментальных данных по T_1 (см. данные для этанола на рис. 1) следует, что во всех случаях (включая монодейтеробензол) можно наблюдать близкую к линейной зависимость времени релаксации T_1 от температуры. В частности, для метанола значение времени релаксации T_1 для метильной группы (CD_3) достигает 6 с при 332 К, в то время как T_1 для группы OD увеличивается в два раза и становится равным 0,35 с при 332 К. В случае этанола величина T_1 для метильной и метиленовой групп составляет соответственно 1,6 и 1,9 с при 345 К. Для группы OD время T_1 изменяется от 0,02 до 0,18 с. Для монодейтеробензола время релаксации T_1 равно 1,9 с при 339 К, для диметилсульфоксида время релаксации T_1 изменяется от 0,6 с при 297 К до 1,6 с при 375 К (т.е. T_1 возрастает почти в три раза). Как некое обобщение мы можем рассчитать коэффициенты a и b в линейной зависимости $T_1 = aT + b$ (табл. 1). Еще раз обратим внимание на резкое уменьшение коэффициентов a для гидроксильных групп OD.

Спектры ЯМР 2H высокого разрешения

Снятие вырождения

При повышенной температуре мы смогли получить спектры ЯМР 2H с весьма узкими линиями, что позволило выявить некоторые особенности химических сдвигов и КССВ. Для того чтобы использовать спектры ЯМР 2H на практике, нужно сравнить химические сдвиги 1H и 2H , а также константы $J(H-D)$ и $J(H-H)$. При сравнении химических сдвигов 1H и 2H мы можем получить значения так называемых первичных изотопных эффектов для химических сдвигов [4]. Хорошо известно [5, 6], что эти эффекты очень малы, и в большинстве случаев ими можно пренебречь. Что касается КССВ, то сравнение величин $J(H-D)$ и $J(H-H)$ может быть проведено с использованием соотношения

$$J(H-H) = (\gamma_H/\gamma_D)J(H-D) \quad (4)$$

Т а б л и ц а 1

Линейная зависимость времени T_1 для ядер ^2H от температуры для некоторых органических молекул

Соединение	$T_1 = aT + b$	Температурный диапазон, К
Метанол- d_4	$T_1(\text{CD}_3) = 0,047T - 9,585$	296–332
	$T_1(\text{OD}) = 0,005T - 1,310$	296–332
Этанол- d_6	$T_1(\text{CD}_3) = 0,018T - 4,658$	297–345
	$T_1(\text{CD}_2) = 0,020T - 5,059$	297–345
	$T_1(\text{OD}) = 0,003T - 0,9581$	297–345
Бензол- d_1	$T_1(\text{CD}) = 0,013T - 2,466$	297–339
Диметилсульфоксид- d_6	$T_1(\text{CD}_3) = 0,014T - 3,585$	297–375

Здесь мы пренебрегаем очень малыми изотопными эффектами для КССВ.

Во многих случаях замещение Н на D приводит к снятию вырождения в спиновых системах. Таким образом, полученная для D-замещенных соединений новая информация может быть переведена в невозмущенный (вырожденный) случай. Например, геминальная константа в метильной (CH_3) и метиленовой (CH_2) группах обычно не определяется, поскольку протоны в них образуют систему магнитно (а значит и химически) эквивалентных ядер. В случае D/Н-замещения в группах CH_3 и CH_2 спиновые системы трансформируются в системы CH_2D и CHD соответственно, что позволяет наблюдать соответствующие константы $J(\text{H-D})$.

Рассмотрим вначале спектр ЯМР ^2H этанола. Низкий уровень природного содержания дейтерия

приводит к возможности наблюдения трех изотопомеров $\text{CH}_2\text{DCH}_2\text{OH}$, CH_3CHDOH и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OD}$ (рис. 2). Вероятность присутствия в молекуле двух атомов дейтерия очень мала, так что вкладом этих изотопомеров в общий вид спектра можно пренебречь. Спектр изотопомера (а) должен содержать константу $^2J(\text{H-D})$ (геминальная константа внутри метильной группы) и константу $^3J(\text{H-D})$ (вицинальная константа). Спектр изотопомера (б) дает константу $^2J(\text{H-D})$ (геминальная константа в метиленовой группе) и константу $^3J(\text{H-D})$ (вицинальная константа). Ожидаемые величины для геминальных констант $^2J(\text{H-H})$ равны примерно 10–15 Гц, т.е., $^2J(\text{H-D})$ должна быть около 2 Гц. Ожидаемые значения константы $^3J(\text{H-D})$ должны составлять около 1 Гц. Таким образом, для изотопомера $\text{CH}_2\text{DCH}_2\text{OH}$ спектр должен представлять собой триплет (вследствие взаимодействия дейтерия с дву-

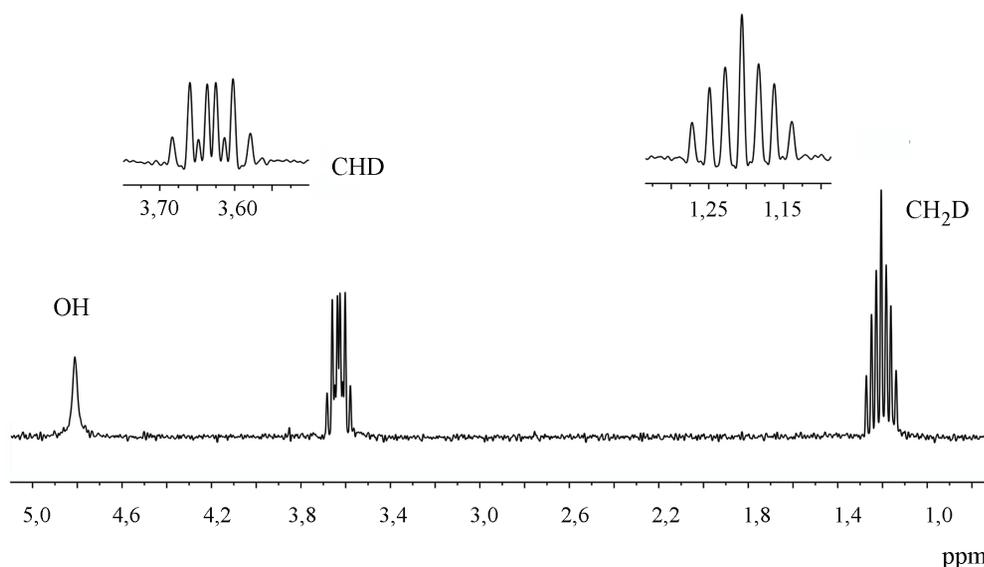


Рис. 2. Спектр ЯМР ^2H этанола при природном содержании дейтерия (339 К)

мя протонами в группе CH_2D с геминальной константой $^2J(\text{H-D})$) триплетов (вследствие взаимодействия с двумя вицинально расположенными протонами с константой $^3J(\text{H-D})$). Точные измерения с использованием итерационных программ IntSpect [7] и CALM позволили получить (табл. 2) следующие данные: $^3J(\text{H-D}) = 1,071$ Гц и $^2J(\text{H-D}) = (-) 1,994$ Гц. Для изотомера CH_3CHDOH можно ожидать спектра состоящего из дублета (от протона в группе CHD с геминальной константой $^2J(\text{H-D})$) и квартетов (от трех вицинально расположенных протонов с константой $^3J(\text{H-D})$). Измерения дают следующие результаты: $^3J(\text{H-D}) = 1,071$ Гц и $^2J(\text{H-D}) = (-) 1,586$ Гц. В самом деле, мы видим, что два значения вицинальных расщеплений, измеренные по обоим подспектрам, равны. Геминальные константы для группы OCH_2 и для группы CH_3 не равны. Это подтверждает тот факт, что замещение атома С на атом О должно приводить к росту геминальной константы [8]. Поскольку геминальная константа для фрагмента CH_2 отрицательна, для

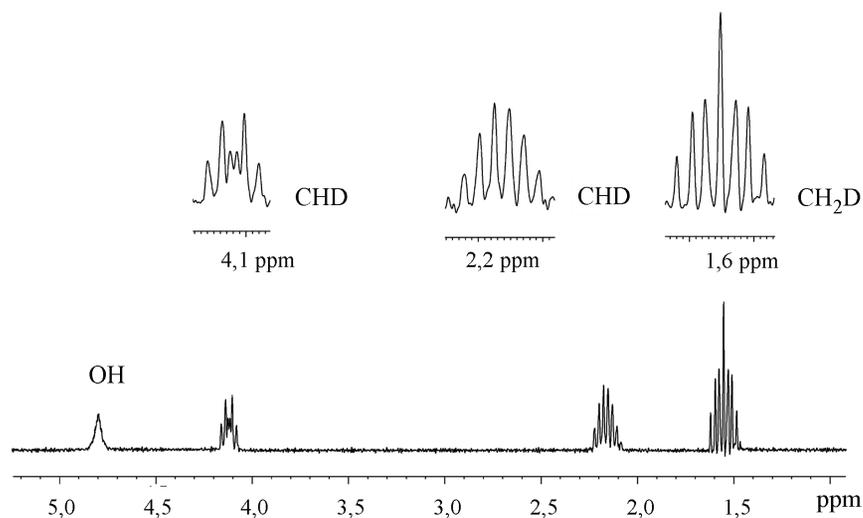
нее в этом случае наблюдается уменьшение модуля. Наконец, для соответствующих констант $J(\text{H-H})$ мы имеем (после умножения на фактор $(\gamma_{\text{H}}/\gamma_{\text{D}}) = 6,514$) единственную вицинальную константу, равную 6,97 Гц и две геминальные константы для группы CH_2D ($-12,993$ Гц) и для группы CHD ($-10,332$ Гц).

Теперь рассмотрим спектр ЯМР ^2H пропанола (рис 3). Можно видеть, что мультиплеты для групп C-CHD-O (при 4.1 м. д.), C-CHD-C (при 2.2 м.д.) и CH_2D (при 1.6 м.д.) содержат расщепления от всех типов геминальных и вицинальных констант. Анализ спектра позволил получить результаты, которые приведены в табл. 2. Например, для центральной группы CHD мы имеем две разные вицинальные константы, равные 1,13 (2) и 1,04 (3) Гц. Геминальная константа для группы C-CHD-O , равная 1,58 Гц, существенно меньше (по модулю), чем две другие геминальные константы (т.е. 1,99 Гц для группы CH_2D и 2,05 Гц для группы C-CHD-C). В базисе H-H мы получаем величины геминальных констант:

Таблица 2

Константы спин-спинового взаимодействия для изотопомеров этанола- d_1 и n -пропанола- d_1 , Гц (339 К)

Изотопомер	$^2J(\text{H-D}) / ^2J(\text{H-H})$	$^3J(\text{H-D}) / ^3J(\text{H-H})$	
$\text{CH}_2\text{DCH}_2\text{OH}$	$-1,994(1) / -12,989(6)$	1,071(1) / 6,976(6)	
CH_3CHDOH	$-1,586(1) / -10,331(6)$		
$\text{CH}_2\text{DCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$-1,99(2) / -12,96(12)$	1,13(2) / 7,36(13)	1,04(3) / 6,77(19)
$\text{CH}_3\text{CHDCH}_2\text{OH}$	$-2,05(3) / -13,35(21)$		
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHDOH}$	$-1,58(2) / -10,29(13)$		

Рис. 3. Спектр ЯМР ^2H n -пропанола при природном содержании дейтерия при 339 К

13,0; 13,4 и 10,3 Гц (все отрицательные) для групп CH_3 , $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$ и $\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}$ соответственно. Различие вицинальных констант в базисе Н-Н будет отражаться в значениях констант: 7,4 ($\pm 0,1$) Гц для CH_3-CH_2- фрагмента и 6,8 ($\pm 0,2$) Гц для фрагмента CH_2-CH_2- .

1,2 - д и х л о р э т а н

В случае 1,2-дихлорэтана введение одного атома дейтерия приводит к образованию молекулы $\text{ClCH}_2-\text{CHDCl}$, спектр которой соответствует спиновой системе ABCX (вместо спиновой системы A_4 для незамещенной молекулы $\text{ClCH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$). В общем случае спиновая система ABCX характеризуется четырьмя химическими сдвигами (три протонных химических сдвига (δ_A , δ_B , δ_C), один химический сдвиг дейтерия (δ_X)), а также шестью константами ССВ: $J(X-A)$, $J(X-B)$, $J(X-C)$ (между протонами и дейтерием) и $J(A-B)$, $J(A-C)$, $J(B-C)$ (между протонами). Один из протонов, принадлежащий группе CHD (помечен как протон С в общих обозначениях системы ABCX), характеризуется химическим сдвигом существенно отличающимся от химических сдвигов протонов в группе CH_2 изотомера $\text{ClCH}_2-\text{CHDCl}$ в результате дополнительного изотопного сдвига ${}^2\delta(D/H)$, который, согласно литературным данным, составляет около 10 млрд д. в более высокие поля [5, 6].

В принципе, два протона в группе CH_2 в изотопном $\text{ClCH}_2-\text{CHDCl}$ также могут быть подвержены влиянию незначительного изотопного эффекта, ${}^3\delta(D/H)$. Поэтому химические сдвиги протонов H_1 и H_2 могут различаться в результате усреднения по вращательным изомерам, представленным на схеме: *транс*-форма (а) и две *гош*-формы (б, в).

В самом деле, химические сдвиги протонов H_1 и H_2 (δ_{H_1} и δ_{H_2} соответственно) могут быть представлены как результат усреднения по *транс*- и *гош*-формам.

$$\delta_{H_1} = p_t(\delta_{H_1})_a + p_g(\delta_{H_1})_b + p_g(\delta_{H_1})_v, \quad (5a)$$

$$\delta_{H_2} = p_t(\delta_{H_2})_a + p_g(\delta_{H_2})_b + p_g(\delta_{H_2})_v. \quad (5b)$$

где p_t и p_g – вероятность *транс*- и *гош*- форм соответственно. Известно, что сдвиг ${}^3\delta(D/H)$ чрезвычайно мал (меньше 1 млрд д., согласно данным работ [5, 6]). Таким образом, дальними изотопными эффектами

можно пренебречь. Во всяком случае, для упрощения расчетов системы ABCX можно предполагать, что $(\delta_{H_A}) = (\delta_{H_B})$.

Теперь рассмотрим константы спин-спинового взаимодействия. Если пренебречь очень маленькими изотопными эффектами для КССВ [4], тогда для двух геминальных констант должно соблюдаться соотношение $(\gamma_H/\gamma_D) J(D-H_g) = J(H_1-H_2)$. Четыре вицинальные константы могут быть разделены на две группы: константы типа Н-Н (H_1-H_g , и H_2-H_g) и константы D-Н типа (H_1-D и H_2-D). По соображениям симметрии вицинальные константы могут быть разделены на две группы: H_1-H_g , H_2-D и H_2-H_g , H_1-D . Таким образом, нужно принять во внимание только две различные вицинальные константы. В базисе констант Н-Н эти усредненные КССВ могут быть записаны с использованием вероятностей *транс*-форм (p_t) и *гош*-форм (p_g) следующим образом:

$$J(H_1-H_g)_{\text{aver}} = p_t J(H_1-H_g)_a + p_g J(H_1-H_g)_b + p_g J(H_1-H_g)_v \quad (6a)$$

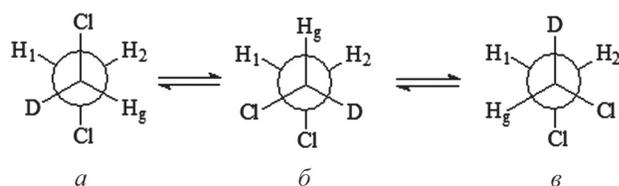
$$J(H_2-H_g)_{\text{aver}} = p_t J(H_2-H_g)_a + p_g J(H_2-H_g)_b + p_g J(H_2-H_g)_v \quad (6b)$$

В общем случае $p_t \neq p_g$, и эти усредненные константы не равны, несмотря на наличие некоторых элементов симметрии.

Таким образом, после проведения анализа спектра системы ABCX можно получить (используя некоторые упрощения) два протонных химических сдвига ($\delta_C = \delta_B$, $\delta_A = \delta_B$), две геминальные константы ${}^2J(H-N)$ и две различные вицинальные константы ${}^3J(H-N)$ (или, принимая во внимание соотношение (4), константу ${}^2J(H-D)$ и две константы ${}^3J(H-D)$).

Упрощающие предположения были также использованы при расчете спектра X части системы ABCX (т.е. спектра ЯМР 2H на рис. 4). Расчеты были проведены с использованием итерационной программы CALM. При поиске лучшего стартового приближения мы использовали параметры для спутников ${}^{13}C$ в спектрах ЯМР 1H . Результаты приведены в табл. 3. Следует отметить, что благодаря снятию вырождения спектр ЯМР 2H позволил впервые получить точное значение геминальной константы для 1,2-дихлорэтана, равное $-11,36$ Гц. Расчет дает две разные вицинальные константы, равные 6,28 и 7,34 Гц. Эти величины находятся в соответствии с ранее полученными данными для дихлорэтана [9], а именно, 6,4 и 7,2 Гц ($\pm 0,4$) для чистой жидкости и 6,2 и 8,7 ($\pm 0,6$) Гц для раствора в гексане, хотя точность измерения констант была сравнительно низкой.

С х е м а



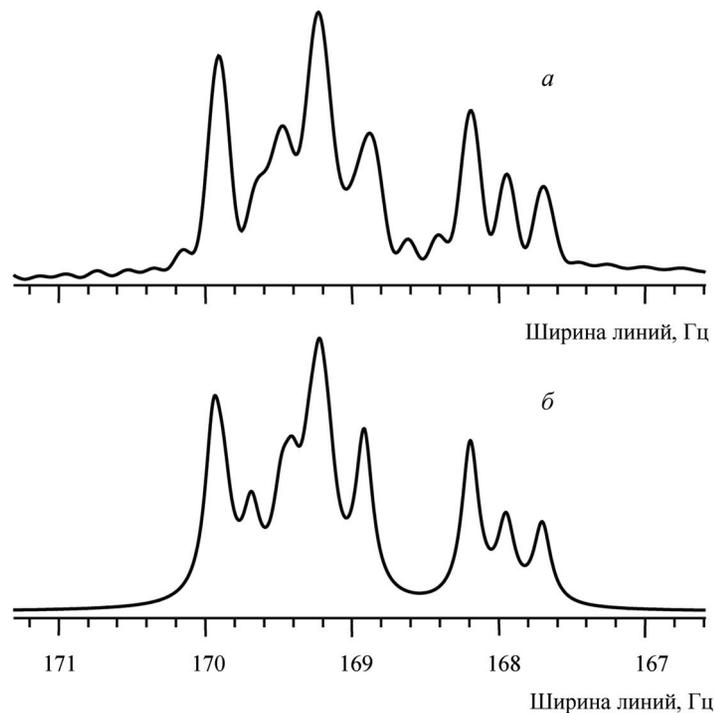


Рис. 4. Спектры ЯМР ^2H 1,2-дихлорэтана: *a* – экспериментальный спектр при природном содержании дейтерия при 330 К, *б* – расчетный спектр, полученный с параметрами, приведенными в табл. 3

Возникает проблема отнесения найденных экспериментальных значений вицинальных констант к двум усредненным константам $J(\text{H}_1-\text{H}_g)_{\text{aver}}$ и $J(\text{H}_2-\text{H}_g)_{\text{aver}}$.

Для случая, когда *транс*-форма полностью преобладует ($p_t = 1$), получим

$$J(\text{H}_1-\text{H}_g)_{\text{aver}} = J(\text{H}_1-\text{H}_g)_a, \quad (7a)$$

$$J(\text{H}_2-\text{H}_g)_{\text{aver}} = J(\text{H}_2-\text{H}_g)_a. \quad (7b)$$

Поскольку константа $J(\text{H}_1-\text{H}_g)_a$ соответствует диэдральному углу 180° , а константа $J(\text{H}_2-\text{H}_g)_a$ – углу 60° , то в соответствии с правилом Карплуса для вицинальных констант должно выполняться условие $J(\text{H}_1-\text{H}_g)_{\text{aver}} > J(\text{H}_2-\text{H}_g)_{\text{aver}}$. Поэтому бо́льшая константа должна быть отнесена к константе $J(\text{H}_1-\text{H}_g)_{\text{aver}}$.

При условии, когда две наблюдаемые вицинальные константы оказываются равными, содержание изомеров становится одинаковым, т.е. $p_t = p_g = 1/3$. В общем случае, вывод относительно соотношения *транс*- и *гош*-форм может быть сделан по данным о вицинальных константах. Если ввести константы J_t и J_g , (которые соответствуют вицинальным константам для диэдральных углов 180° и 90° соответственно) и пренебречь эффектами замещения на КССВ, тогда из уравнений (6a) и (6b) получим следующую систему уравнений:

$$J_1 \equiv J(\text{H}_1-\text{H}_g)_{\text{aver}} = p_t J_t + p_g J_g + p_g J_g, \quad (8a)$$

$$J_2 \equiv J(\text{H}_2-\text{H}_g)_{\text{aver}} = p_t J_g + p_g J_g + p_g J_t, \quad (8b)$$

$$p_t + 2p_g = 1. \quad (8b)$$

Т а б л и ц а 3

Константы спин-спинового взаимодействия и изотопные сдвиги для 1,2-дихлорэтана- d_1 при 330 К*

Ядро	J , (Hz)			$\delta(\text{D/H})$, (млрд д.)
	D	H_g	H_1	
H_g	-1,743(1)	-	-	-6,745(40)
H_1	0,963(1)	7,339(5)	-	0,000
H_2	1,126(1)	6,275(5)	-11,357	0,000

* $^1J(\text{C-H}) = 153,477$ Гц, $^2J(\text{C-H}) = (-)3,085(13)$ Гц.

Система трех уравнений (8) позволяет найти соотношение между константами J_t и J_g ,

$$J_t = (J_1 + 2J_2) - 2J_g. \quad (9)$$

Кроме того, если известны константы J_1 , J_2 , J_g и J_p , можно определить доли *гош*- и *транс*-форм. Для доли *гош*-формы имеем

$$p_g = (J_2 - J_g)/(J_t - J_g) = (J_t - J_1)/2(J_t - J_g). \quad (10)$$

Относительно вероятностей *транс*- и *гош*-форм из литературных данных [10, 11] известно, что для 1,2-дихлорэтана в газовой фазе первая существенно преобладает (это подтверждается квантово-химическими расчетами [12]), в то время как в жидкой фазе оба изомера присутствуют в почти одинаковых количествах. В более полярной среде обладающая дипольным моментом *гош*-форма стабилизируется. Действительно, для разбавленного раствора (5 об.%) 1,2-дихлорэтана в ацетоне при 40°C нами наблюдалось равенство двух вицинальных констант (6,44 Гц).

Мы провели расчеты констант $J(\text{H-H})$ для 1,2-дихлорэтана, используя программу Gaussian-03. Расчеты дают значения констант J_p , равные 11,6 Гц для *транс*-формы (а) и 10,8 Гц для *гош*-формы (б), и значения констант J_g , равные 5,1 Гц для *транс*-формы и 2,8 и 2,0 Гц для двух *гош*-форм. Атом хлора в *транс*-положении к атому Н может привести к уменьшению величины *гош*-константы. Для константы J_t подобная конфигурация отсутствует. Таким образом, влияние заместителей в 1,2-дихлорэтана на КССВ проявляется значимо, что ограничивает применимость выражения (10) для точного описания равновесия форм. Привлечение расчетных значений КССВ позволяет в рамках уравнений (6) приближенно оценить доли изомеров (p_g от 0,22 до 0,34). Для соотношения *транс*- и *гош*-форм $K = p_t/p_g = 0,4/0,3 = 1,33$ при $T = 330$ К мы получим $-\Delta G = RT \ln(K) = 188,5$ кал/моль. Эта величина ΔG находится в согласии с литературными данными [10].

Относительно изотопных химических сдвигов следует отметить, что мы не использовали абсолютных значений химических сдвигов, а ввели шкалу произвольного химического сдвига, где предполагается, что оба протона H_1 и H_2 подчиняются условию $\delta\text{H}_1 = \delta\text{H}_2 = 0$. В то же время расчеты приводят к заметному изотопному сдвигу $\delta(\text{D/H})$ для соседнего протона H_g , равному $-6,75$ млрд д. Величина и знак этого изотопного сдвига находятся в полном согласии с литературными данными [5, 6].

1,4-диоксан

Анализ вицинальных констант для 1,4-диоксана был впервые проведен Шеппардом и Тернером [9] с использованием спутников ^{13}C в протонном спектре для чистой жидкости. Они смогли определить сумму и разность вицинальных констант L и N системы AA'BB', что позволило найти значения вицинальных констант, равные 6,1 и 2,7 Гц соответственно (с точностью $\pm 0,2$ Гц). Значение геминальной константы не могло быть определено, поэтому при анализе было использовано приближение $K = 2J = 20$ Гц. Конформационное равновесие в диоксане было изучено Дженсенем и Ниссе [13], а также Анетом и Сендстромом [14]. Они отметили принципиальную сложность анализа спектра протонов, поскольку даже при -150°C спектр представлял собой синглет с шириной, практически равной ширине линии ТМС из-за практического равенства в экранировании аксиальных и экваториальных протонов. При этом спектр спутников ^{13}C разрешался плохо. Только для селективно дейтерированного производного, *транс*-2,3-*транс*-5,6-диоксана- d_4 (для 16%-го раствора в смеси хлористого метилена и хлорэтана), по спектру спутника ^{13}C были определены [13] значения двух констант для шестичленного гетероцикла, $J_{aa'} = 11,7$ Гц и $J_{ee} \approx 1,0$ Гц. При комнатной температуре в протонном спектре наблюдался дублет с константой 6,5 Гц. Примечательно, что в работах 1971 г. [13, 14] не было никакого упоминания о работе Шеппарда и Тернера [9] 1959 г.

Для данной молекулы также при условии быстрой инверсии цикла после D/H-замещения для фрагмента $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ вместо симметричной спиновой системы A_4 мы получим систему ABCX, пренебрегая дальними эффектами от других метиленовых групп. Таким образом, этот случай можно рассматривать аналогично 1,2-дихлорэтану. Экспериментальный спектр ЯМР ^2H при природном содержании дейтерия 1,4-диоксана показан на рис 5, а. Спектр отражает эффекты первого порядка при уровне разрешения около 0,2 Гц. Расчетный спектр (рис. 5, б) получен с параметрами, приведенными в табл. 4.

Заметим, что, как и в предыдущем случае, использование природной дейтерной метки позволило определить точное значение геминальной константы для 1,4-диоксана, величина которой ($-11,46$ Гц, для базиса констант H-H) близка к значению геминальной константы для фрагмента CH_2 1,2-дихлорэтана (табл. 3), несмотря на наличие электроотрицательных заместителей. Найденные значения вициналь-

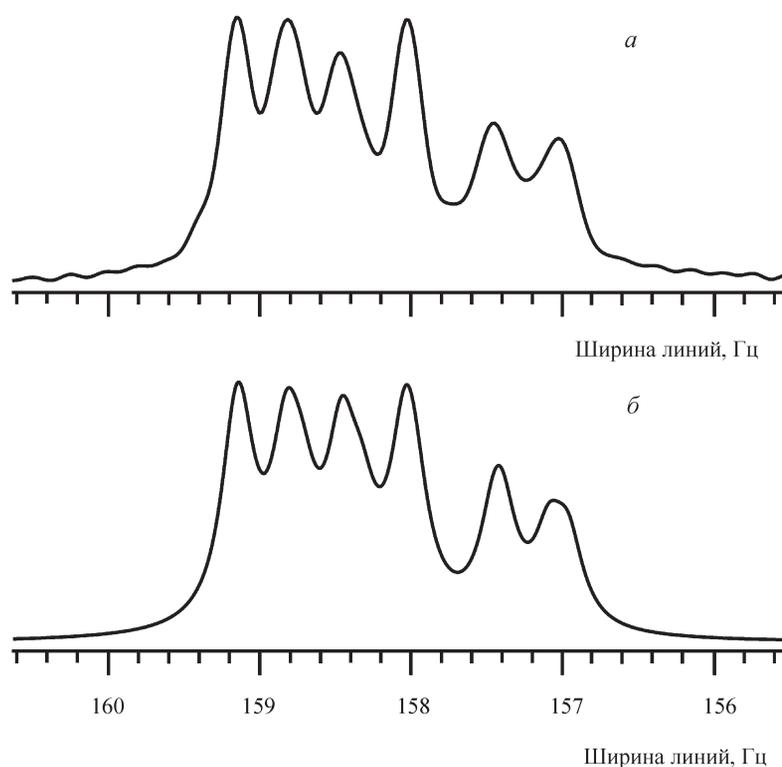


Рис. 5. Спектры ЯМР ^2H 1,4-диоксана: (а) экспериментальный спектр при природном содержании дейтерия при 333 К, (б) расчетный спектр, полученный с параметрами, приведенными в табл. 4

Т а б л и ц а 4

Константы спин-спинового взаимодействия и изотопные сдвиги для 1,4-диоксана- d_1 при 333 К*

Ядро	J , (Гц)			$\delta(\text{D/H})$, (млрд д.)
	D	H_g	H_1	
H_g	-1,861(2)	–	–	-11,926(13)
H_1	0,424(2)	6,173(8)	–	0,000
H_2	0,947(2)	2,765(8)	-11,456(10)	0,000

* $^1J(\text{C-H}) = 141,944(10)$ Гц, $^2J(\text{C-H}) = (-)1,687(50)$ Гц.

Выводы

ных констант составляют 6,17 и 2,77 Гц. Мы можем также отметить, что заметное различие между этими двумя константами свидетельствует об относительной структурной жесткости циклической системы. Первая величина является усредненной по ee - и aa -взаимодействиям, и она близка к значению 6,5 Гц, найденному в работе [13] для *транс*-2,3-*транс*-5,6-диоксана- d_4 при комнатной температуре. Вторая величина (2,77 Гц) соответствует ae -взаимодействиям.

Время спин-решеточной релаксации T_1 для ядер дейтерия растет с увеличением температуры, и экспериментальные данные показывают, что при сравнительно высокой температуре (350–400 К), которая легко достигается при использовании соответствующих растворителей (например, диметилсульфоксида), время релаксации будет составлять несколько секунд. Вследствие этого можно ожидать существенного сужения линий в спектрах ЯМР ^2H органических соединений (вплоть до 0,1 Гц). Такие спектры могут быть на-

званы спектрами ЯМР ^2H высокого разрешения. Они способны давать новую информацию о химических сдвигах и константах спин-спинового взаимодействия, позволяют получать более точные, а в некоторых случаях и неизвестные ранее (например, о геминальных константах H-H) данные о спектральных параметрах. Эта информация может быть извлечена для многих органических соединений (даже довольно сложных)

при измерениях спектров на природном содержании дейтерия, требующих, однако, значительных затрат времени.

Программа CALM была любезно предоставлена нам В.Н. Хлопковым, которому мы выражаем нашу благодарность. Мы также признательны Ю.А. Стреленко (ИОХ РАН) за помощь с расчетами с использованием программы Gaussian-03.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Abragam A.* // The Principles of Nuclear Magnetism. Oxford, 1961.
2. *Mantsch H.H., Saito H., Smith I.C.P.* // Progress in NMR Spectroscopy. 1977. **11**. P. 212.
3. *Farrar T.C., Ropp J.A.* // J. Mol. Liquids. 2002. **98–99**. P. 103.
4. *Sergeyev N.M.* // NMR Basic Principles and Progress. 1990. **22**. P. 31.
5. *Hansen P.E.* // Ann. Rep. NMR Spectrosc. 1983. **15**: P. 106.
6. *Hansen P.E.* // Progr. NMR Spectrosc. 1988. **20**. P. 207.
7. *Рознятовский В.Р., Гердов С.М., Гришин Ю.К., Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А.* // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 3. С. 530.
8. *Gunther H.* // NMR Spectroscopy: Basic Principles, Concepts, and Applications in Chemistry. 2nd ed. J. Wiley & Sons, 1995.
9. *Sheppard N., Turner J.J.* // Proc. R. Soc. Lond. A. 1959. **252**. P. 506.
10. *Tanabe K.* // Spectrochim. Acta. Ser. A., 1972. **28A**. P. 407.
11. *Kveseth K.* // Acta Chem. Scand. A. 1975. **A29**. P. 307.
12. *El Youssoufi Y., Herman M., Liévin J.* // Mol. Phys. 1998. **94**. P. 461.
13. *Jensen F.R., Neese R.A.* // J. Am. Chem. Soc. 1971. **93**. P. 6329.
14. *Anet F.A.L., Sandstrom J.* // J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1971. P. 1558.

Поступила в редакцию 20.05.14

HIGH RESOLVED ^2H NMR SPECTROSCOPY AT DEUTERIUM NATURAL ABUNDANCE LEVEL

N.M. Sergeyev, S.M. Gerdov, Yu.K. Grishin, V.A. Roznyatovsky

(Division of Organic Chemistry)

The spin-lattice relaxation times T_1 for deuterium nuclei in several deuterated compounds (methanol- d_4 , ethanol- d_6 , benzene- d_6 , dimethylsulfoxide- d_6) were measured at higher temperatures (in the range 300–375 K). In all cases almost linear increase of times T_1 with temperature was observed revealing increase of molecular mobility and decrease of the correlation times. One may expect relaxation times of order 2–3 s for deuteriums in small organic molecules at temperatures above 350 K. Thus for the standard magnetic field inhomogeneity of order 0.5 Hz in NMR ^1H one can obtain linewidths of order 0.1–0.2 Hz in ^2H NMR spectra. Such “high resolved” ^2H NMR spectra give the information about chemical shifts and coupling constants $J(\text{H-D})$ (or $J(\text{H-H}) = (\gamma_{\text{H}}/\gamma_{\text{D}}) J(\text{H-D})$) including those between magnetically equivalent protons unobservable in ^1H NMR spectra. New or more exact data on coupling constants were obtained for ethanol, propanol, 1,2-dichloroethane and 1,4-dioxane.

Key words: NMR ^2H spectroscopy, relaxation times, $J(\text{H-D})$, $J(\text{H-H})$, ethanol, propanol, 1,2-dichloroethane, 1,4-dioxane.

Сведения об авторах: *Сергеев Николай Михайлович* – вед. науч. сотр. кафедры органической химии, докт. хим. наук (sergeyev@nmr.chem.msu.ru); *Гердов Сергей Михайлович* – науч. сотр. кафедры органической химии, канд. хим. наук (red-baron@yandex.ru); *Гришин Юрий Константинович* – вед. науч. сотр. кафедры органической химии, докт. хим. наук (grishin@nmr.chem.msu.ru); *Рознятовский Виталий Александрович* – ст. науч. сотр. кафедры органической химии, канд. физ.-матем. наук (vit.rozn@nmr.chem.msu.ru).