

<https://doi.org/10.3176/phys.math.1967.3.13>

Э. ЛИПМАА, М. АЛЛА, А. СЮГИС

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЙ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ЭФФЕКТЫ ОВЕРХАУЗЕРА В АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ С ТРЕТИЧНОЙ БУТИЛЬНОЙ ГРУППОЙ

E. LIPPMAA, M. ALLA, A. SUGIS. MOLEKULISISENE JA MOLEKULIDEVAHELINE OVERHAUSERI
EFEKT TERTSIAARSE BUTUÜLRÜHMAGA AROMAATSEIS UHENDEIS

E. LIPPMAA, M. ALLA, A. SUGIS. INTRAMOLECULAR AND INTERMOLECULAR OVERHAUSER
EFFECTS IN TERTIARY BUTYL SUBSTITUTED AROMATIC COMPOUNDS

Внутримолекулярный эффект Оверхаузера между ядрами водорода, соединенными спин-спиновой связью, широко используется при интерпретации спектров ядерного магнитного резонанса [1, 15]. Однако эффект Оверхаузера наблюдается даже в отсутствие скалярной спин-спиновой связи между протонами. Процессы релаксации, в частности диполь-дипольное взаимодействие, связывают пространственно близкие протоны спиновой системы молекулы или даже раствора, и насыщение сигнала от одной группы ядер ведет к увеличению интенсивности сигнала от других протонов [4, 5, 7-9].

Мы исследовали при комнатной температуре $27 \pm 2^\circ\text{C}$ от 10 до 25 мол.% растворы ароматических соединений, замещенных в орто- и пара-положениях третичными бутильными группами, и обнаружили селективные внутри- и межмолекулярные эффекты Оверхаузера во всех случаях. Условия опыта описаны в [5, 12], но для удаления кислорода было использовано длительное пропускание чистого аргона. Эффект Оверхаузера определен как $100 (I_z - I_0)/I_0$, где намагниченность I_z считается пропорциональной пиковому значению наиболее сильной спектральной линии данного протона в спектре двойного резонанса и намагниченность I_0 соответствует пиковому значению той же линии в спектре монорезонанса.

Для насыщения линии бутильной группы в спектрах двойного резонанса применялось сильное возмущающее высокочастотное поле с амплитудой $\gamma H_2/2\pi$, равной от 7 до 10 гц. Очень слабое измерительное поле H_1 не вызывало заметного насыщения (<5%) исследуемых спектральных линий. Ошибка измерения составляла $\pm 1\%$ для сильных и $\pm 3\%$ для самых слабых линий, в среднем $\pm 2\%$.

Точное измерение интенсивностей линий спектра двойного резонанса представляет собой очень трудную задачу. Почти во всех работах наблюдалась зависимость усиления спектрометра от амплитуды возмущающего высокочастотного поля H_2 [7, 10, 11]. Применение внутреннего стандарта интенсивности [10] ненадежно вследствие межмолекулярного эффекта Оверхаузера. Измерение интенсивностей линий поля выключения возмущающего поля H_2 [13, 14] требует быстрой развертки с низким разрешением [11] и поэтому непригодно для исследования сложного спектра.

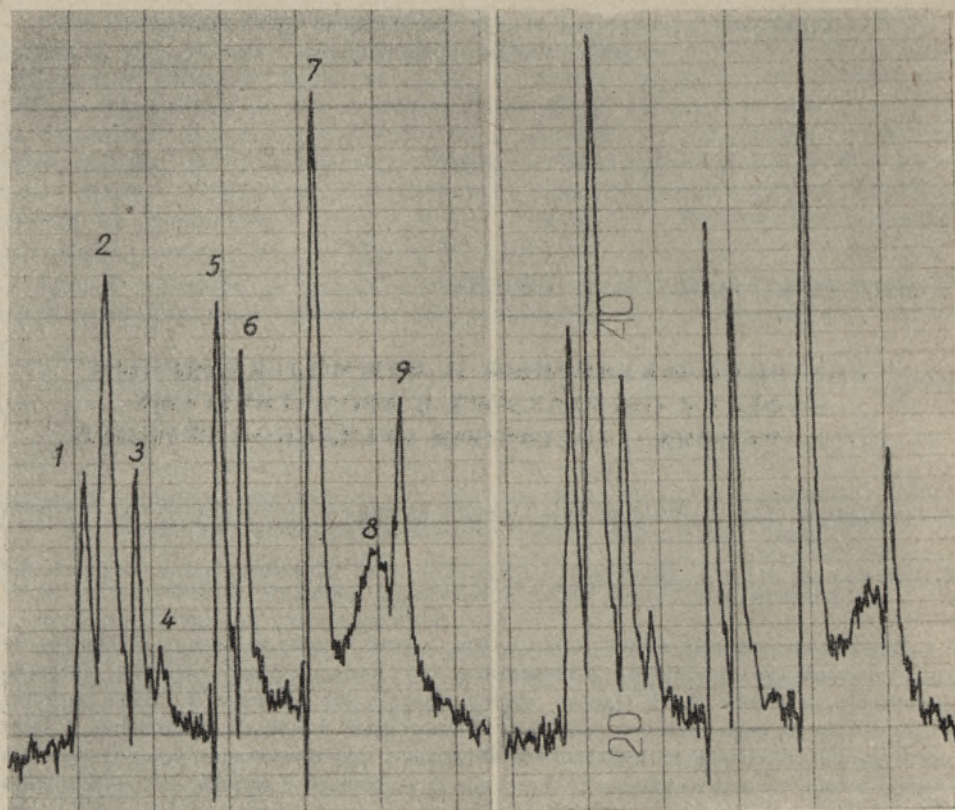


Рис. 1. Протонный спектр 2,4-ди-*трет*-бутилфенола. Слева — монорезонанс, справа — спектр двойного резонанса с насыщением протонов обеих *трет*-бутильных групп.

Все низкочастотные синхронные детекторы несколько нелинейны и их выходное напряжение зависит от уровня входного напряжения всех частот, в том числе отличных от детектируемого. Полупроводниковые диоды в схеме усилителя высокой частоты могут быть причиной нелинейной характеристики спектрометра. Для устранения основного мешающего сигнала, биеений измерительной и возмущающей частот, оказалось целесообразным применение двойного высокочастотного моста. Первый мост балансируется при воздействии на образец лишь измерительного поля H_1 , а второй включается и балансируется после настройки на насыщаемую линию возмущающего поля H_2 . В наших опытах удалось достигнуть незначительного изменения ($<1\%$) усиления спектрометра даже при наличии мешающего сигнала, в 100 раз превышающего измеряемый.

Результаты измерений приведены в таблице и спектры 2,4-ди-*трет*-бутилфенола — на рис. 1. Протоны кольца этого соединения образуют систему типа АВС, где в пределе слабой спин-спиновой связи линии 1 и 2 принадлежат *мета*-протону (3) между бутильными группами, линии 3, 4, 5 и 6 — другому *мета*-протону (5) и линии 7 и 9 — *орто*-протону (6). Изменения интенсивностей этих линий грубо соответствуют межядерным расстояниям от насыщаемых протонов. Восемья линия принадлежит гидроксильной группе и частично насыщена возмущающим

полем H_2 . Спектральные линии, расширенные вследствие протонного обмена, частично насыщаются даже при большой расстройке возмущающей частоты, которая на линии протонов ароматического кольца с близким химическим сдвигом непосредственно не влияет.

Соединение	Растворитель	Концентрация, мол. %	Насыщаемая группа протонов	Эффект Оверхаузера $100(I_z - I_0)/I_0$ для протонов кольца				
				2	3	4	5	6
4-трет-Бутилфенол	CS ₂	10	4-(CH ₃) ₃ C	5	20	*	20	5
	CH ₃ CN	20	4-(CH ₃) ₃ C	7	21	*	21	7
	CH ₃ CN	20	CH ₃ CN	5	4	—	4	5
	CH ₃ SOCH ₃	20	4-(CH ₃) ₃ C	4	15	*	15	4
	CH ₃ SOCH ₃	20	CH ₃ SOCH ₃	11	6	—	6	11
2,4-ди-трет-Бутилфенол	CS ₂	20	2-(CH ₃) ₃ C	*	38	—	11	9
	CS ₂	20	4-(CH ₃) ₃ C	—	20**	*	11**	3
	CS ₂	20	2- и 4-(CH ₃) ₃ C	*	52	*	23	19
	CH ₃ CN	16	2-(CH ₃) ₃ C	*	40	—	10	3
	CH ₃ CN	16	4-(CH ₃) ₃ C	—	35**	*	20**	7
	CH ₃ CN	16	2- и 4-(CH ₃) ₃ C	*	48	*	24	10
	CH ₃ CN	16	CH ₃ CN	—	4	—	5	1
2,4,6-три-трет-Бутилфенол	CS ₂	20	2,4 и 6-(CH ₃) ₃ C	*	57	*	57	*
	CH ₃ CN	11	4-(CH ₃) ₃ C	—	16	*	16	—
	CH ₃ CN	11	2 и 6-(CH ₃) ₃ C	*	46	—	46	*
	CH ₃ CN	11	2,4 и 6-(CH ₃) ₃ C	*	55	*	55	*
	CH ₃ CN	11	CH ₃ CN	—	7	—	7	—
4-трет-Бутилтиофенол***	—	100	4-(CH ₃) ₃ C	17	17	*	17	17
	CS ₂	25	4-(CH ₃) ₃ C	16	16	*	16	16
	CH ₃ CN	25	4-(CH ₃) ₃ C	14	14	*	14	14
	CH ₃ CN	25	CH ₃ CN	11	11	—	11	11
	C ₆ F ₆	25	4-(CH ₃) ₃ C	7	16	*	16	7
4-трет-Бутиланизол	—	100	4-(CH ₃) ₃ C	10	23	*	23	10
	CS ₂	25	4-(CH ₃) ₃ C	7	22	*	22	7
	CH ₃ CN	25	4-(CH ₃) ₃ C	7	21	*	21	7
	CH ₃ CN	25	CH ₃ CN	5	5	—	5	5
	C ₆ F ₆	25	4-(CH ₃) ₃ C	3	15	*	15	3
	CH ₃ SOCH ₃	25	4-(CH ₃) ₃ C	6	16	*	16	6
	CH ₃ SOCH ₃	25	CH ₃ SOCH ₃	7	8	—	8	7
	CH ₂ Cl · CH ₂ Cl	20	4-(CH ₃) ₃ C	2	16	*	16	2
	CH ₂ Cl · CH ₂ Cl	20	CH ₂ Cl · CH ₂ Cl	8	8	—	8	8
3-трет-Бутил-4-гидроксианизол****	—	100	CH ₃ SOCH ₃	9	*	—	9	9
	CH ₃ SOCH ₃	20	CH ₃ SOCH ₃	9	*	—	9	9
4-трет-Бутилтолуол	—	100	4-(CH ₃) ₃ C	14	19	*	19	14
	CS ₂	25	4-(CH ₃) ₃ C	11	18	*	18	11
	CH ₃ CN	25	4-(CH ₃) ₃ C	11	18	*	18	11
	CH ₃ CN	25	CH ₃ CN	8	7	—	7	8
	C ₆ F ₆	20	4-(CH ₃) ₃ C	6	15	*	15	6
4-трет-Октилфенол	CS ₂	20	3'-(CH ₃) ₃	8	4	—	4	8
	CH ₃ CN	20	3'-(CH ₃) ₃	4	3	—	3	4
	CH ₃ CN	20	1'-(CH ₃) ₂	6	11	*	11	6
	CH ₃ CN	20	CH ₃ CN	5	5	—	5	5
2-Изопропил-5-метилфенол	CS ₂	20	C(CH ₃) ₂	*	21	14	—	5

* Расположение насыщаемой трет-бутильной группы.

** Возможно частичное насыщение орто-бутильной группы.

*** Химические сдвиги протонов кольца в большинстве растворителей равны. Только в гексафторбензоле удалось разделить сигналы от орто- и мета-протонов.

**** Протоны кольца образуют тесно связанную систему из трех ядер, где отнесение отдельных линий к определенным протонам уже невозможно.

Эффект Оверхаузера наблюдается только при насыщении протонов бутильной группы. Облучение протонов кольца 2,4- и 2,4,6-ди- и три-трет-бутилфенола сильным возмущающим полем H_2 никакого увеличения пикового значения линии трет-бутильной группы не вызвало. Между этими ядрами имеется только очень слабая спин-спиновая связь, и трет-бутильные группы являются сильными релаксантами для протонов кольца, но не наоборот. Это согласуется с результатом Гофмана и Фор-

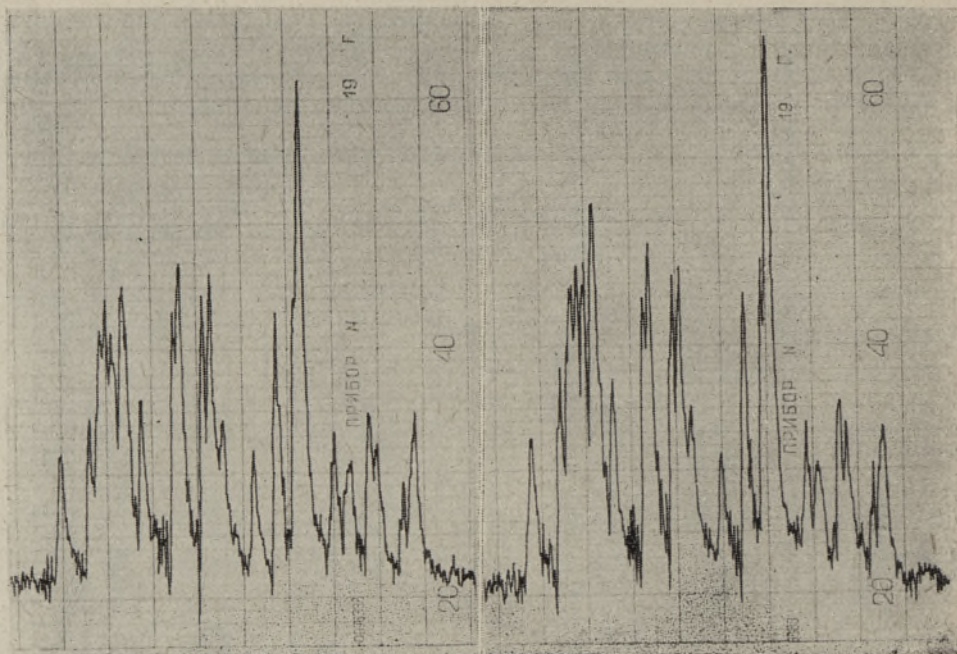


Рис. 2. Протонный спектр 2-*tert*-бутилантахинона. Слева — монорезонанс, справа — спектр двойного резонанса с насыщением сигнала от протонов *tert*-бутильной группы.

зена для уксусного альдегида [11]. Все наблюдаемые эффекты положительные, что соответствует диполь-дипольному взаимодействию между протонами [4, 5]. В некоторых случаях наблюдались эффекты $>50\%$, что может быть связано с наличием очень слабой спин-спиновой связи. Имеет место заторможенное вращение 2- и 6-*tert*-бутильных групп. Спектральные линии этих групп сильно расширяются при охлаждении и несколько расширены даже при комнатной температуре. По-видимому, имеет место некоторое взаимодействие между гидроксильной и большой *tert*-бутильной группами, не исключена и слабая водородная связь. Подобная связь найдена в некоторых напряженных соединениях с жесткой структурой [6].

В разбавленных растворах преобладает внутримолекулярный эффект Оверхаузера, и увеличение пикового значения сигнала от протонов, соседних с насыщаемой *tert*-бутильной группой, всегда от 2 до 8 раз больше, чем для остальных протонов кольца. Если насыщаемые протоны находятся дальше от кольца, то эффект уменьшается и приобретает характер межмолекулярного эффекта, который больше для пространственно менее экранированных протонов кольца. В чистых жидкостях налагаются внутри- и межмолекулярные эффекты и селективность уменьшается.

В водород- или фторсодержащих растворителях наблюдаемые внутримолекулярные эффекты не уменьшаются, а иногда даже увеличиваются. В то же время большие *tert*-бутильные группы не в состоянии полностью прекратить влияние магнитных ядер растворителя на протоны кольца, и сравнительно большие межмолекулярные эффекты наблюдаются во всех случаях. Пространственное экранирование от моле-

кул растворителя не является существенным условием для появления внутримолекулярного эффекта Оверхаузера, как это предполагалось в [8].

Как внутри-, так и межмолекулярный эффект Оверхаузера может быть применен для отнесения спектральных линий к определенным ядрам. На рис. 2 приведен очень сложный спектр семи неэквивалентных протонов 2-трет-бутилантахинона. Полный анализ этого спектра представлял бы собой очень сложную задачу, но спектр двойного резонанса сразу показывает, что самые близкие к заместителю протоны являются наименее экранированными и появляется даже возможность приблизительного определения химического сдвига этих протонов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kaiser R., J. Chem. Phys., **39**, 2435 (1963).
2. Paul E. G., Grant D. M., J. Am. Chem. Soc., **86**, 2977 (1964).
3. Lippmaa E., Pehk T., Past J., См. настоящий номер журнала, стр. 345.
4. Kaiser R., J. Chem. Phys., **42**, 1838 (1965).
5. Lippmaa E., Alla M., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, **15**, 473 (1966).
6. Anet F. A. L., Bourn A. J. R., Carter P., Winstein S., J. Am. Chem. Soc., **87**, 5249 (1965).
7. Anet F. A. L., Bourn A. J. R., J. Am. Chem. Soc., **87**, 5250 (1965).
8. Woods M. C., Miura J., Nakadaira Y., Terahara A., Maruyama M., Nakanishi K., Tetrahedron Lett., 321 (1967).
9. Maruyama M., Terahara A., Nakadaira Y., Woods M. C., Takagi Y., Nakanishi K., Tetrahedron Lett., 315 (1967).
10. Kuhlmann K. F., Baldeschwieler J. D., J. Am. Chem. Soc., **85**, 1010 (1963).
11. Hoffman R. A., Forsen S., J. Chem. Phys., **45**, 2049 (1966).
12. Сягис А., Липпмаа Э., Изв. АН ЭССР. Физика * Математика, **16**, 81 (1967).
13. Noggle J. H., J. Chem. Phys., **43**, 3304 (1965).
14. Maskog E. L., MacLean C., J. Chem. Phys., **42**, 4254 (1965).
15. Hoffman R. A., Gestblom B., Forsen S., J. Chem. Phys., **40**, 3734 (1964).

Институт кибернетики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
7/XII 1966