

Э. ЛИПМАА, А. ОЛИВСОН, Я. ПАСТ

ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС УГЛЕРОДА-13. I

Диаграмма химических сдвигов. Спектрометр. Исследование нитрилов, кетонов, гетероциклических соединений и замещенных винильных групп

Исследование углеродного скелета органических соединений осуществляется, в основном, косвенным путем — через химические реакции и с помощью спектральных методов, связанных в первую очередь с водородом или замещающими функциональными группами. Однако для определения таких групп, как CH_2 , CH , $\text{—}\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}\text{—}$, химические методы почти отсутствуют.

Углеродный скелет некоторых соединений (в основном ароматических) можно также исследовать методом ультрафиолетовой спектроскопии, однако эти возможности ограничены. В частности, для исследования алифатических соединений необходима вакуумная ультрафиолетовая спектроскопия [26], связанная с большими экспериментальными трудностями.

ЯМР-спектроскопия углерода-13 может дать непосредственные сведения о строении углеродного скелета молекулы. Поэтому после получения ЯМР-спектров высокого разрешения от ядер водорода были начаты работы по исследованию ядер углерода-13 теми же методами.

Первые работы в области спектроскопии ЯМР углерода-13 относятся к 1957 году [1, 2]. Однако высокие требования, предъявляемые к стабильности спектрометра, связанные с малой интенсивностью получаемого сигнала (естественное содержание изотопа C^{13} в природных соединениях составляет лишь 1,108%), являются причиной того, что общее количество исследованных этим методом соединений не превышает нескольких сотен, в то время как методом протонного резонанса исследовано уже свыше 8000 соединений.

Однако нет сомнения в том, что спектроскопия углерода-13 является удобным методом исследования углеродного скелета, ибо связь структуры с величиной химического сдвига и константами спин-спинового взаимодействия относительно проста и зачастую однозначна (особенно в случае карбонильных соединений).

Теория химических сдвигов — полезный источник для проверки и развития методов квантовой химии. Хорошим примером является тесная связь между химическим сдвигом и плотностью π -электронов атомов, а также связь констант спин-спинового взаимодействия с величиной s -характера связи C^{13} — H.

Применение спектроскопии C^{13} для изучения обогащенных этим изотопом соединений также имеет большое практическое значение. Использование обогащенных соединений дает возможность получать спектры с хорошим разрешением, что необходимо для дальнейшего развития теории и измерения констант J_{CC} спин-спинового взаимодействия. В случае применения этого изотопа в качестве метки не требуется разрушения исследуемого соединения, в то время как определение местоположения радиоактивной метки C^{14} в молекуле химическими методами связано с разрушением препарата.

Ядро C^{13} играет некоторую роль даже при интерпретации протонных спектров, ибо при использовании двойного резонанса (тиклинг) можно с помощью спутников от C^{13} построить диаграмму энергетических уровней для протонных спектров [35]. В то же время, используя двойной резонанс и насыщая ядра C^{13} , можно исследовать ядра C^{13} на частоте резонанса протонов при значительно более высоком отношении сигнал/шум и разрешении [36, 50].

Используя двойной резонанс ядер C^{13} с протонами и насыщая линии водорода, можно также значительно улучшить отношение сигнал/шум в спектрах C^{13} за счет исчезновения мультиплетной структуры (коллапс) [20, 26, 37] и эффекта Оверхаузера [20].

Спектроскопия C^{13} позволяет исследовать стерические эффекты, а также эффекты сопряжения между замещающими группами и ароматическим кольцом. Особенно наглядными являются зависимости химического сдвига пара-углерода от взаимного расположения ароматического кольца и замещающей группы в замещенных аминобензолах [7] и ароматических кетонах [30].

Поскольку в спектроскопии C^{13} эффекты, связанные с магнитной анизотропией связи, проявляются иногда особенно отчетливо [13], можно получить дополнительную информацию и по этому, пока еще слабо изученному вопросу [39, 49, 50–52].

Наконец, очень важна связь между химическими сдвигами углерода и константами Гаммета и Тафта [5]. С помощью корреляционных уравнений можно вывести зависимости между химической реакционной способностью молекулы и химическими сдвигами углерода.

Химические сдвиги углерода-13

Настоящая работа содержит обзор по химическим сдвигам углерода-13. Для целей практического использования имеющиеся данные по химическим сдвигам представлены в виде диаграммы (рис. 1).

При составлении диаграммы использованы все результаты, опубликованные в печати к концу 1964 года [1–26, 30], а там, где данных для обобщения оказалось недостаточно (нитрилы, гетероциклические соединения), были использованы результаты собственных измерений.

Все спектры сняты в условиях быстрого прохождения (0,3 до 1 *гс/мин*) на частоте от 8,50 до 25,143 *Мгц*; большинство образцов представляло собой чистые жидкости; поправки на объемную восприимчивость не вводились [в случае CS_2 поправка составляет менее 0,5 миллионной доли (*м. д.*)], что вполне допустимо при больших значениях химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия.

Спектры настоящей работы сняты на частоте 15,004 *Мгц* с помощью сильного высокочастотного поля порядка 15 *мгс* в условиях быстрого прохождения со скоростью 1,3 *гс/мин* путем развертки магнитного поля, создаваемого электромагнитом фирмы «Джапан электрон оптикс компани» JNM-3. Исследуемый образец помещался в цилиндрическую ампулу с внешним диаметром 15 *мм* при заполнении на высоту 2 *см*. Внешний стандарт — сероуглерод CS_2 — помещался в сферическую ампулу, погружаемую в ампулу с исследуемым образцом.

В настоящей работе спин- и суперстабилизатор не использовались, однако применялась модуляция частотой 4000,0 *гц* и амплитудой 3,5 *гс*. Боковые модуляционные полосы использовались для калибровки спектра. Все частоты измерялись с помощью цифрового измерителя частоты с точностью до шестого знака.

Условия эксперимента выбраны оптимальными для получения лучшего отношения сигнал/шум. Для бензола получено отношение сигнал/шум, равное 25, что вполне удовлетворительно, хотя в работе Лаутербурга [26] это отношение равно 33.

Несмотря на общую протяженность химических сдвигов углерода порядка 358 м.д. (от -26 м.д. для циклопентанона до +332 м.д. для иодоформа), сдвиги, превышающие величину +210 м.д., все же редки и связаны лишь с иодистыми соединениями, так что их можно фактически не учитывать. Таким образом, на частоте 15 Мгц общий диапазон спектров углерода-13 составляет 3600 гц, что почти на порядок больше, чем у протонных спектров.

Константы спин-спинового взаимодействия J_{CH} также относительно велики и изменяются в пределах от 120 до 220 гц.

Все химические сдвиги в работе приведены к стандарту CS₂, величина химического сдвига которого принята за нуль шкалы.

Поскольку в ранних работах использовались и некоторые другие стандарты, ниже приводятся соотношения для перевода их в шкалу CS₂:

$$\delta_{CS_2} = \delta_{C_6H_6} + 65$$

$$\delta_{CS_2} = \delta_{CH_3COOH} + 15$$

$$\delta_{CS_2} = \delta_{K_2CO_3} + 23,2.$$

Два последних стандарта ненадежны.

Полный теоретический анализ химических сдвигов, приведенных в диаграмме, не является целью настоящей статьи. Теория этой проблемы в настоящее время быстро развивается, однако многие вопросы еще совершенно открыты и противоречивы, поэтому отсутствует возможность дать какой-либо законченный обзор.

В связи с этим ниже приводятся некоторые краткие выводы, которые полезно учитывать при интерпретации спектров углерода-13.

Из-за электронного окружения магнитное поле в месте расположения исследуемого ядра A отличается от приложенного поля H_0

$$H_A = H_0(1 - \sigma_A).$$

В ядерном магнитном резонансе жидкостей фактически измеряемой величиной является химический сдвиг δ_{CS_2} , который связан со средними значениями тензоров экранирования стандарта CS₂ и исследуемого атома образца следующим образом:

$$\delta_{CS_2} = \sigma_A - \sigma_{CS_2}.$$

Зависимость константы экранирования от структуры соединения выражена формулой Рэмзи [27], которая практически неприменима, так как в ней константа экранирования получается как сумма двух очень больших и почти равных слагаемых, имеющих противоположные знаки.

Сайка и Слехтер [15] учли также токи, индуцируемые магнитным полем в атомах и молекулах в целом (σ'), и дали следующую зависимость:

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p + \sigma'.$$

Следуя теории, разработанной Поплом и Карплюсом [12], диамагнитный вклад σ_d в полную константу экранирования можно представить в следующем виде:

$$\sigma_d^A = \frac{e^2}{3mc^2} \sum_i \langle r_i^{-1} \rangle,$$

где r_i — среднее расстояние между ядром A и электроном i у этого ядра, получаемое из атомных орбит Слейтера.

Парамагнитный вклад в экранирование ядра A выражается следующим образом:

$$\sigma_p^A = -\frac{e^2 \hbar^2}{2m^2 c^2 \Delta E} \langle r^{-3} \rangle_{2p} (Q_{AA} + \sum_{B \neq A} Q_{AB}),$$

где суммирование производится по всем атомам B , связанным с атомом A .

$\langle r^{-3} \rangle_{2p}$ — обратный куб среднего расстояния $2p$ -атомной орбиты до ядра A . Тензор Q содержит матричные элементы P , характеризующие распределение электронной плотности и порядок связи AB , которые рассчитываются с помощью простых волновых функций ЛКАО [11]. ΔE есть средняя энергия возбуждения электронов исследуемого атома.

Тензор Q содержит члены Q_{AA} , которые так же, как и $\langle r^{-3} \rangle_{2p}$, зависят в первую очередь от распределения плотности p -электронов в исследуемой молекуле. Величина Q_{AB} характеризует влияние кратности связи и отлична от нуля для двойной и тройной связи (т. е. для углеродов в sp^2 и sp -гибридизации) [10, 11]. В случае тетраэдрической гибриризации sp^3 лишь член Q_{AA} , связанный с исследуемым атомом, отличен от нуля.

Член σ' , входящий в величину константы экранирования и характеризующий влияние магнитных эффектов, целесообразно выразить в виде суммы двух членов:

$$\sigma' = \sum_{B \neq A} \sigma^{AB} + \sigma^{A, TOK},$$

где первое слагаемое зависит от магнитной анизотропии связей с соседними атомами, а второе — от межатомных токов, охватывающих молекулу в целом.

Последний член в спектрах C^{13} мал, а влияние первого проявляется особенно в случае больших атомов, таких, как йод [3, 13, 14].

При учете магнитной анизотропии связей соседних атомов обычно используется дипольное приближение [13]:

$$\sigma^{AB} = \left(\frac{\Delta \chi^{AB}}{3R^3} \right) (1 - 3 \cos^2 \Theta),$$

где $\Delta \chi^{AB}$ — магнитная анизотропия связи соседних атомов A и B ; R — расстояние между центром диполя и исследуемым атомом C^{13} ; Θ — угол между R и осью диполя. Однако точность этого приближения ограничена [42].

Из приведенной диаграммы (рис. 1) химических сдвигов и экспериментальных результатов [1-26, 30] можно сделать следующие выводы:

1. Углерод в состоянии тетраэдрической sp^3 -гибридизации более экранирован, чем в состояниях тригональной sp^2 -и дигональной sp -гибридизации. Соответственно, резонансная частота также сдвинута в сторону более сильного поля и химический сдвиг его больше.

Нижняя граница химических сдвигов углерода в состоянии sp^3 -гибридизации может быть с достаточной точностью определена как 130 м. д.

Причиной вышеотмеченного является большое различие в величине парамагнитных членов экранирования (в случае sp^3 -гибридизации этот член мал).

2. Поскольку величина $\langle r^{-3} \rangle_{2p}$, входящая в парамагнитный член экранирования, зависит от заряда данного атома [38] и при увеличении электронной плотности уменьшается, уменьшая при этом σ_p^A и увеличивая тем самым полное экранирование, то в замещенных парафинах, в случае положительного индукционного эффекта ($+I$) заместителя наблю-

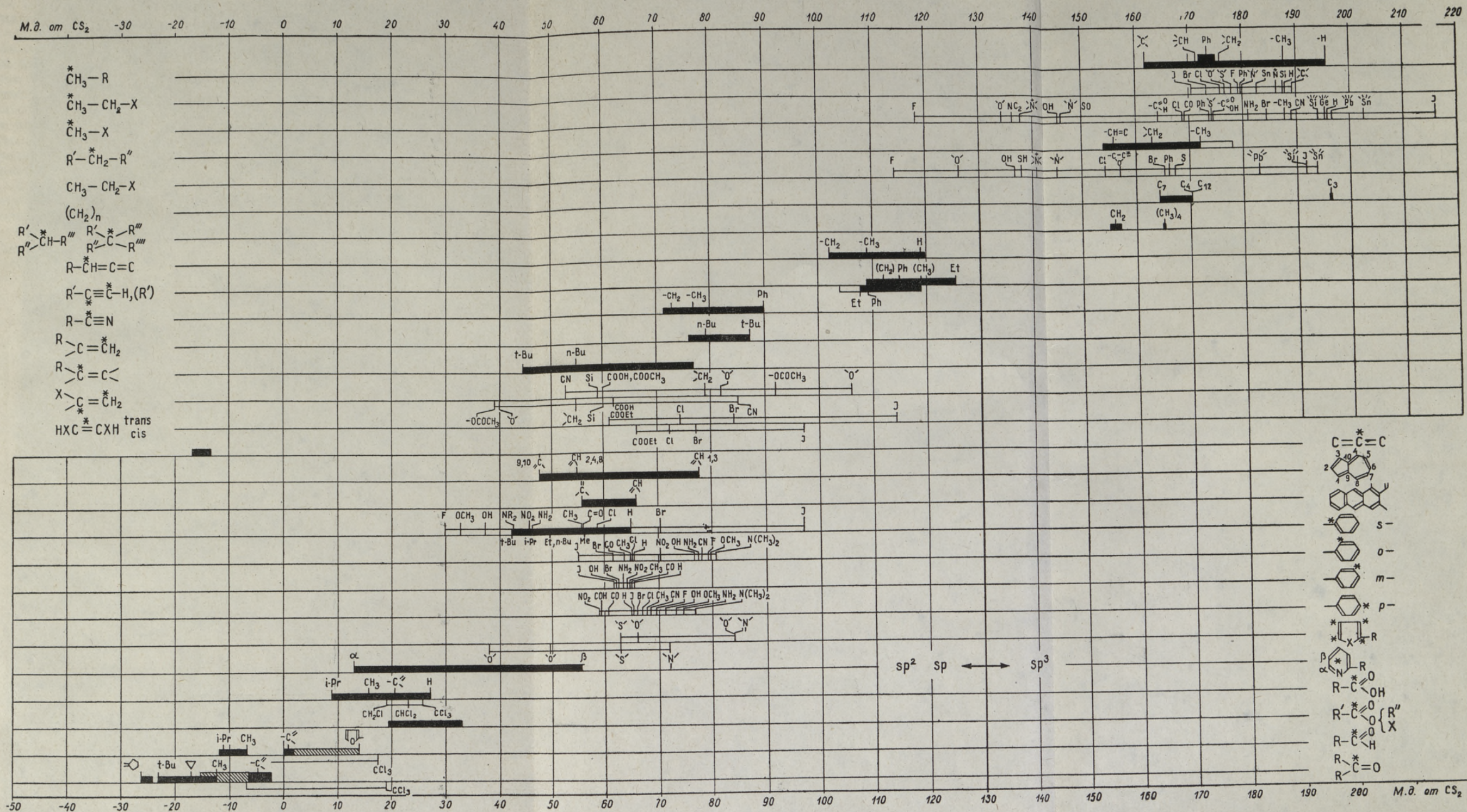


Рис. 1. Диаграмма химических сдвигов углерода-13.

дается смещение в сторону больших химических сдвигов, в то время как отрицательный индукционный эффект ($-I$) ведет к уменьшению химических сдвигов. Вообще порядок химических сдвигов соответствует, в общих чертах, последовательности электроотрицательностей [29], при этом отклонения, наблюдаемые в случае тяжелых галогенных заместителей в замещенных метанах, и обратный порядок химических сдвигов для тех же заместителей в молекулах типа CH_3CH_2X объясняется, возможно, влиянием магнитной анизотропии связей, образуемых данными заместителями, которое перекрывает влияние индукционного эффекта [13, 14]. Лаутербург, однако, расценивает влияние магнитной анизотропии на химический сдвиг углерода как незначительное [6-8], делая упор на различие в величине и поляризуемости заместителей и на стерические эффекты.

3. В случае нескольких заместителей у одного атома в общем случае действует закон аддитивности. Отклонения наблюдаются, однако, при наличии сильной магнитной анизотропии [13].

4. Влияние углеводородных заместителей на химический сдвиг насыщенных углеродов также соответствует их электроотрицательностям ($CH_3: 2,38$; $CH_2: 2,41$; $CH: 2,47$) [43, 44]. Электроотрицательность растет с увеличением s -характера атома.

5. Химические сдвиги углерода в олефинах и ароматических соединениях с углеродом в тригональной гибридизации расположены в одной области. Здесь сопряжение не оказывает практически никакого влияния. В плоских углеродных системах типа sp^2 (например, в ароматических молекулах), член $\sum_B Q_{AB}$ может быть выражен через индекс свободной валентности F так, что $\sum_B Q_{AB} = 2 + \frac{4}{9}(\sqrt{3} - F_A)$, а $\langle r^{-3} \rangle_{2D}$ — через плотность π -электронов q_A у углеродного атома A , согласно полуэмпирическому соотношению

$$\langle r^{-3} \rangle_{2D} = \frac{1}{24} \left[\frac{3,25 - 0,35(q_A - 1)}{a_0} \right]^3,$$

где a_0 — радиус боровской орбиты.

Эти зависимости связывают член парамагнитного экранирования σ_p^A с плотностью π -электронов q_A и индексом свободной валентности F_A [12].

В том случае, когда плотность π -электронов у углеродного атома значительно отличается от единицы (как, например, в случае азуленов), эта зависимость между электронной плотностью и химическим сдвигом проявляется особенно наглядно [4]. Хорошее соответствие между химическим сдвигом и индексом свободной валентности наблюдается в случае полициклических ароматических соединений [12].

Величина химического сдвига в зависимости от плотности π -электронов изменяется в пределах от 160 до 300 м.д./электрон [4, 5]. Эта зависимость химического сдвига от плотности π -электронов приводит к качественно верным результатам даже в случае алифатических соединений.

6. Влияние изменения плотности π -электронов в ароматических монозамещенных углеводородах наиболее четко проявляется в пара-положении [6, 8, 14]. Группы с положительным эффектом сопряжения ($+M$) увеличивают электронную плотность в пара-положении и, тем самым, химический сдвиг этого углерода. Заместители с отрицательным эффектом сопряжения ($-M$), как, например, $-NO_2$, наоборот, уменьшают химический сдвиг в пара-положении. Если имеют место стерические препятствия для сопряжения с группами, проявляющими эффект сопряжения, то химический сдвиг изменяется меньше.

На химический сдвиг углерода в мета-положении заместителя влияют слабо [6, 14, 46]. В орто-положении проявляется одновременное действие нескольких эффектов заместителя — эффекта сопряжения, индукционного эффекта, влияния магнитной анизотропии, поляризуемости, эффекта поля. Это приводит к трудностям в оценке влияния каждого из этих эффектов в отдельности.

Влияние электроотрицательности заместителя и магнитной анизотропии на химический сдвиг замещенного атома углерода проявляется аналогично парафинам. Одиночный углерод, который не образует дублета, распознается в спектре довольно легко.

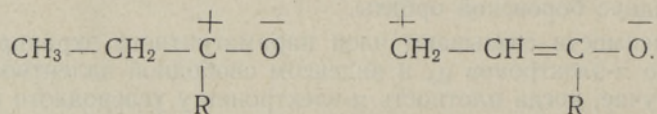
Влияние заместителя, вообще говоря, аддитивно [14] даже в тех случаях, где были бы возможны отклонения от аддитивности из-за передачи заряда от ядра к заместителям [21].

Однако отклонения от аддитивности возникают при наличии внутри-молекулярной водородной связи, как, например, в эфирах салициловой кислоты [45].

7. При наличии двойной связи заместитель оказывает на оба углерода такое влияние, что химические сдвиги их смещаются в противоположных направлениях. Это можно объяснить возникновением неравных зарядов. Для получения качественно верной картины нужно учесть также сверхсопряжение. Однако спектры сопряженных и несопряженных диенов очень сходны между собой.

8. Поскольку в алифатических и алициклических углеводородах на химический сдвиг углеродов в sp^3 - и sp^2 -гибридизации влияют лишь ближайшие соседи, для предсказания химических сдвигов в этих молекулах можно построить систему аддитивных констант. Одна очень удобная схема предложена Савицким [24].

9. Наименьший химический сдвиг и экранирование наблюдаются у углерода в тригональной гибридной с электроотрицательным заместителем (например, в кетонах, альдегидах и карбоновых кислотах). Сопряжение с двойной связью или ароматическим кольцом увеличивает экранирование, уменьшая заряд на углероде карбонильных групп [30]. Аналогично ведут себя электроотрицательные ($-I$) заместители



Вследствие меньшей электроотрицательности азота, по сравнению с кислородом, углерод оксима $\text{>C}=\text{N}-$ более экранирован и имеет больший химический сдвиг, чем кетогруппа.

Абсолютные пределы химических сдвигов сложных эфиров и кетонов четко разделены, что практически очень полезно.

10. Напряжение кольца смещает химические сдвиги трехчленного кольца в сторону большего экранирования, а в случае пятичленных кетонов — в сторону меньшего экранирования и меньших химических сдвигов!

11. В некоторых случаях наблюдается проявление квадрупольной релаксации, в частности, при наличии нитрогрупп, так что иногда не удается определить резонансную частоту непосредственно связанного с азотом углерода. Однако в пиридинах, аминах и нитрилах заметного уширения не происходит.

12. Времена релаксации отдельных линий в спектрах углерода различны. Более длинные времена релаксации углеродов, связанных с дей-

терием, ведут к более быстрому насыщению их сигналов. Несмотря на это, более сложные спектры можно интерпретировать на основании интенсивностей или высот линий.

13. Константы спин-спинового взаимодействия J_{CH} тем больше, чем больше химический сдвиг соответствующего протона в шкале Вариян [47]. Электроотрицательный заместитель увеличивает константу спин-спинового взаимодействия [48]. J_{CH} изменяется в пределах от 120 (метильные группы) до 230 $гц$ (фураны, оксазолы) и является причиной мультиплетности в спектрах углерода-13. В общем случае образуется $(2nI+1)$ линия: метильная группа представляет собой квартет, метиленовая — триплет, а одиночный протон расщепляет углеродный сигнал в дублет.

За счет передачи намагниченности в условиях быстрого прохождения [26] мультиплеты часто обладают значительной асимметрией, так что последняя линия может потеряться в шуме. Взаимодействие с непосредственно не связанными протонами настолько слабо, что не влияет на мультиплетность спектра C^{13} [38-41].

Исключение составляют ацетилены [26].

Спектрометр

Для исследования спектров ядерного резонанса углерода-13 был использован универсальный спектрометр, блок-схема которого приведена на рис. 2. Спектрометр работает в комплекте с магнитом JNM-3 (макс. поле 14,5 $кгаусс$) фирмы «Джапан электрон оптикс компани» и может быть использован для снятия ЯМР-спектров различных ядер в диапазоне частот от 1,45 до 25,75 $Мгц$, а также для получения возмущающего сигнала для различных вариантов двойного резонанса этих ядер с ядрами водорода.

В последнем случае требуется высокая стабильность отношения частоты и напряженности магнитного поля, которая достигается использова-

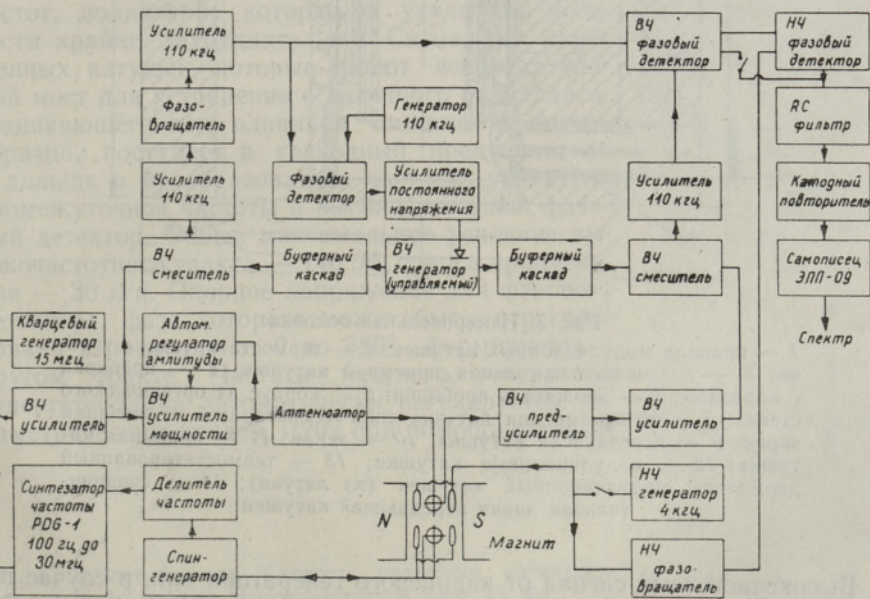


Рис. 2. Блок-схема спектрометра.

нием спин-генератора. Нужная частота получается от частоты спин-генератора методами синтеза частоты примерно так же, как это принято в некоторых спектрометрах протон-протонного двойного резонанса [55-57].

Спектрометр построен на базе приемника ЛобКЗ9 фирмы «Лоренц» и состоит из двух частей — усилителя мощности высокой частоты и супергетеродинного приемника с низким шумом и высокочастотным и низкочастотным фазовыми детекторами. Настройка на нужную рабочую частоту осуществляется с помощью одной ручки управления.

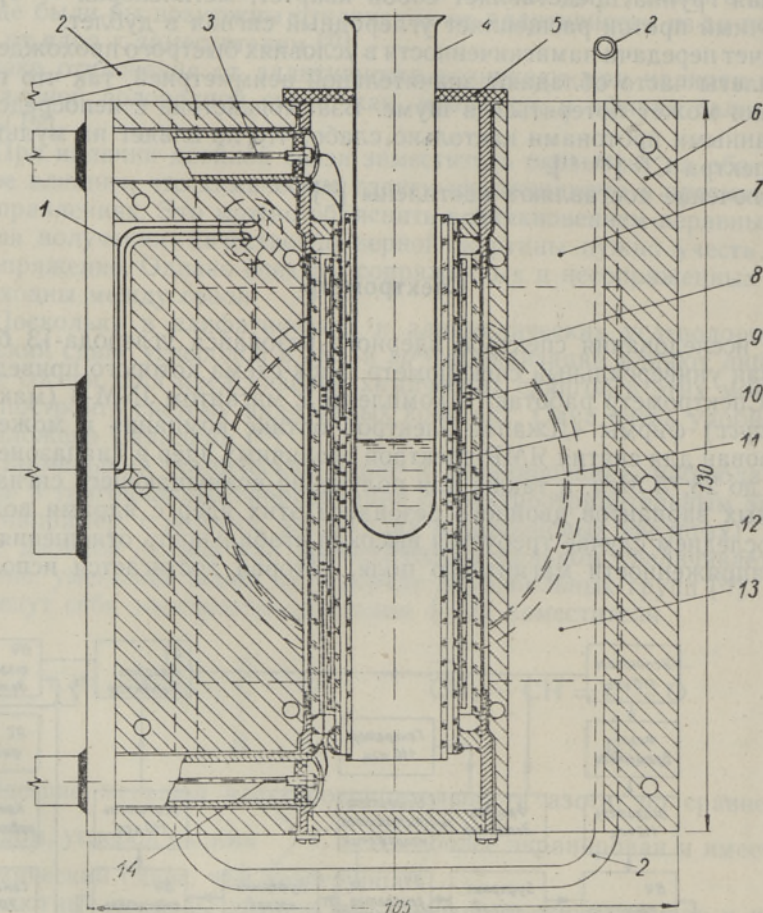


Рис. 3. Измерительная головка:

1 — провода модуляционных катушек; 2 — термостатирующие трубки; 3 — соединительная линия приемной катушки; 4 — пробирка с образцом; 5 — держатель пробирки; 6 — корпус из органического стекла; 7 — отверстие для датчика спин-генератора; 8 — внешний экран; 9 — передающая катушка; 10 — экран; 11 — приемная катушка; 12 — модуляционные катушки; 13 — термостатированный держатель модуляционных катушек (из латуни); 14 — соединительная линия передающей катушки.

Высокочастотный сигнал от кварцевого генератора или, в случае применения спин-стабилизации, от синтезатора частоты (PDG1 фирмы «ФЕБ Мессэлектроник Берлин», ГДР, или ND5 NDFQ фирмы «Шомандл»,

подстройки частоты и обеспечивает работу усилителя промежуточной частоты в середине полосы пропускания.

Спектрометр может работать с модуляцией магнитного поля [58, цит. в 20] или без нее по методике Лаутербура [4]. Так как требуемая модуляционная частота зависит от длины (в единицах частоты) исследуемого спектра (4 кГц для углерода, 10 кГц для кислорода), то оптимальная мощность модуляционного тока может достигать значительной величины. Поэтому, а также для увеличения общей стабильности, измерительная головка термостатирована водой. Как следует из рис. 5 и 6, модуляция несколько ухудшает отношение сигнал/шум, но практически полностью устраняет дрейф. Поэтому использование модуляции целесообразно почти всегда.

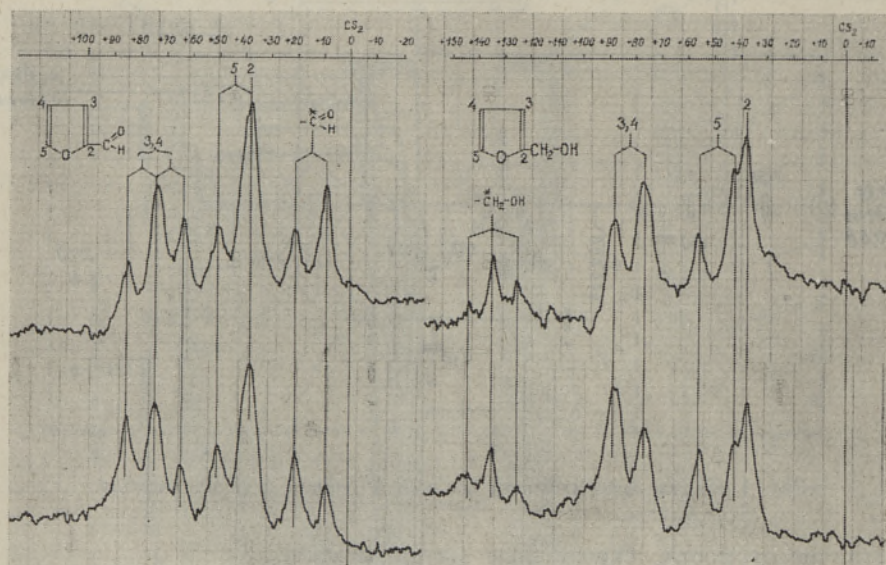


Рис. 6. Спектры фурфураола и фурфурилового спирта, снятые в двух направлениях. Скорость развертки магнитного поля 1,3 гс/мин. Высокочастотное поле 15 мкс.

При этом амплитуда модуляции выбиралась оптимальной [59]. В случае применения модуляции используется низкочастотный фазовый детектор, опорное напряжение которого подводится через фазовращатель. Выходное напряжение фазового детектора фильтруется и используется для регистрации спектра на самописце ЭПП-09. Во всех опытах применялась развертка магнитного поля.

Результаты экспериментов

Измерены химические сдвиги ряда нитрилов, соединений с винильными группами, кетонов и пятичленных гетероциклов. Полученные результаты приведены в таблицах и учтены при составлении диаграммы химических сдвигов углерода-13.

Экспериментальные данные, приведенные в табл. 1—4, позволили оценить диапазоны химических сдвигов для нитрилов и пятичленных

гетероциклов, а также уточнить эти пределы для карбонильных и винильных групп.

Анализ полученных спектров показал, что нитрилогруппа дает в спектре острый одиночный сигнал, химический сдвиг которого для различных нитрилов изменяется в узком диапазоне, аналогично сигналам карбонильных групп в кетонах. Последнее обстоятельство облегчает структурный анализ подобных соединений.

Индукционный эффект заместителя изменяет химические сдвиги винильных групп в очень широких пределах. В акрилонитриле играет роль также и сопряжение.

Сдвиги в исследованных кетонах изменяются в обычных для них пределах. Циклопропиловая группа лишь незначительно уменьшает химические сдвиги. Аномальный химический сдвиг карбонильной группы фурфурола объясняется взаимодействием обоих атомов кислорода, подобно взаимодействию в карбоксильных группах.

Гетероциклические соединения с ароматическим кольцом имеют химические сдвиги, сравнимые со сдвигами замещенных ароматических соединений.

Интерпретацию этих спектров облегчает различие в величине констант спин-спинового взаимодействия J_{CH} для положений 2, 5 и 3, 4, из которых первые всегда больше последних за счет индукционного эффекта гетероатома.

На рис. 6 приведены спектры C^{13} фурфурола и фурфурилового спирта, снятые при двух направлениях развертки магнитного поля. Интерпретация этих спектров хорошо согласуется с приведенными выше закономерностями.

Таблица 1

Химические сдвиги замещенных винильных групп

Соединение	δ_{CS_2} , м. д.		J_{CH}	
	CH ₂ =	=CH—	CH ₂ =	=CH—
Аллиловый спирт	79	55	157	165
Винилбутиловый эфир	106	40		
Метилакрилат	60	58		
Акрилонитрил	53	85		

Таблица 2

Химические сдвиги нитрильных групп

Соединение	δ_{CS_2} , м. д.
Ацетонитрил	76,7
Динитрил глутаровой кислоты	72,5
Динитрил абиетиновой кислоты	71,7
Динитрил додекановой кислоты	74,0
Акрилонитрил	74,0
Бензонитрил	89,5
$\beta\beta'$ -оксидипропионитрил	74,0

Таблица 3

Химические сдвиги карбонильных групп

Соединение	δ_{CS_2} , м. д.
Ди- <i>n</i> -амилкетон	-15,0
Этил- <i>n</i> -амилкетон	-15,3
Этилбензилкетон	-15,2
Пропилфенилкетон	-4,5
Дициклопропилкетон	-17,4
Циклопропилфенилкетон	-5,7
Циклопропилтиенилкетон	0
Фурфурол	+14,0

Таблица 4

Химические сдвиги углерода-13 в гетероциклических соединениях *

Соединение	δ_{CS_2} , м. д.							J_{CH}					
	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₈	C ₉	J ₂	J ₃	J ₄	J ₅	J ₆	
Фурфурол	38	70 и 80		45					156 и 168		179		
Фурфуриловый спирт	38	84		50					174		204		
Бензофуран (кумарон)	49	70					38	66	202				
5,6-Дигидро-1,4-пиран	39	82	161			116		187	170		165		
Тетрагидрофуран	126	168		126				157	139		157		
Тиофен		63							169				
N-Метилпиррол	72	84		72				182	169		182		
Циклопропил-2-тиенилкетон	47	58				**	***	171	180				

* Нумерация соответствует общепринятым стандартам [33].

** CH — группа циклопропилового кольца.

*** CH₂ — группа циклопропилового кольца.

Выводы

1. Спектроскопия углерода-13 является хорошим методом для исследования углеродного скелета органических соединений, для определения расположения в молекуле меченого углеродом-13 атома, для проверки различных теоретических положений квантовой химии, для исследования стерических эффектов и т. д.

2. Составлена диаграмма химических сдвигов углерода-13.

3. Исследованы некоторые группы органических соединений, в частности нитрилы, пятичленные гетероциклы, некоторые кетоны и ненасыщенные соединения с полярными заместителями.

4. Разработан универсальный спектрометр для исследования спектров различных ядер в диапазоне частот от 1,45 до 25,75 Мгц.

ЛИТЕРАТУРА

- Lauterbur P. C., J. Chem. Phys., 26, 217 (1957).
- Holm C. H., J. Chem. Phys., 26, 707 (1957).
- Lauterbur P. C., Ann. N.-Y. Acad. Sci., 70, 841 (1958).
- Lauterbur P. C., J. Am. Chem. Soc., 83, 1838 (1961).
- Lauterbur P. C., J. Am. Chem. Soc., 83, 1846 (1961).
- Lauterbur P. C., J. Chem. Phys., 38, 1406 (1963).
- Lauterbur P. C., J. Chem. Phys., 38, 1415 (1963).
- Lauterbur P. C., J. Chem. Phys., 38, 1432 (1963).
- Burke J. J., Lauterbur P. C., J. Am. Chem. Soc., 86, 1870 (1964).
- Pople J. A., Molec. Phys., 7, 301 (1963/64).
- Pople J. A., J. Chem. Phys., 37, 53, 60 (1962).
- Karplus M., Pople J. A., J. Chem. Phys., 38, 2803 (1963).

13. Spiesscke H., Schneider W. G., J. Chem. Phys., 35, 722 (1961).
14. Spiesscke H., Schneider W. G., J. Chem. Phys., 35, 731 (1961).
15. Saika A., Slichter C. P., J. Chem. Phys., 22, 26 (1954).
16. McConnell H. M., J. Chem. Phys., 27, 226 (1957).
17. Friedel R. A., Retcofsky H. L., J. Am. Chem. Soc., 85, 1300 (1963).
18. Paul E. G., Grant D. M., J. Am. Chem. Soc., 85, 1701 (1963).
19. Paul E. G., Grant D. M., J. Am. Chem. Soc., 86, 2977 (1964).
20. Grant D. M., Paul E. G., J. Am. Chem. Soc., 86, 2984 (1964).
21. Savitsky G. B., J. Phys. Chem., 67, 2723 (1963).
22. Savitsky G. B., Namikawa K., J. Phys. Chem., 67, 2754 (1963).
23. Savitsky G. B., Namikawa K., J. Phys. Chem., 67, 2430 (1963).
24. Savitsky G. B., Namikawa K., J. Phys. Chem., 68, 1956 (1964).
25. Nach C. P., Maciel G. E., J. Phys. Chem., 68, 832 (1964).
26. Nachod F. C., Phillips W. D., Determination of Organic Structures by Physical Methods, Vol. 2, Acad. Press, N.-Y. — London, 1962.
27. Ramsey N. F., Phys. Rev., 78, 699 (1950).
28. Дорфман Я. Г., Диамагнетизм и химическая связь, М., 1961.
29. Реутов А. О., Теоретические основы органической химии, Изд. МГУ, 1964.
30. Stothers J. B., Lauterbur P. C., Canad. J. Chem., 42, 1563 (1964).
31. Попл Дж., Шнейдер В., Бернштейн Г., Спектры ЯМР высокого разрешения, М., 1962.
32. Jackman L. M., Applications of NMR in Organic Chemistry, Pergamon Press, Oxford—London—N.-Y., 1958.
33. Hodgman C. D., Weast R. C., Selby S. M., Handbook of Chemistry and Physics, Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio, 1955.
34. Shooley J. N., J. Chem. Phys., 31, 1427 (1959).
35. Freeman R., J. Chem. Phys., 40, 3571 (1964).
36. Baker E. B., J. Chem. Phys., 37, 911 (1962).
37. Baldeschwieler J. D., Randall E. W., Chem. Rev., 63, 81 (1963).
38. Karabatsos G., J. Am. Chem. Soc., 83, 1230 (1961).
39. Malinowsky R., J. Am. Chem. Soc., 83, 4479 (1961).
40. Malinowsky R., J. Am. Chem. Soc., 84, 2649 (1962).
41. Karabatsos G., Orzech C. E., J. Am. Chem. Soc., 86, 3574 (1964).
42. Musher J. J., J. Chem. Phys., 40, 2399 (1964).
43. Ferreira R., J. Chem. Phys., 35, 755 (1961).
44. Ferreira R., J. Phys. Chem., 63, 745 (1959).
45. Maciel G. E., Savitsky G. B., J. Phys. Chem., 8, 437 (1964).
46. Wu T. K., Dailey B. P., J. Chem. Phys., 41, 2796 (1964).
47. Matwiyoff N. A., Drago R. S., J. Chem. Phys., 38, 2583 (1963).
48. Kazuo Tori, Toshio Nakagawa, J. Phys. Chem., 68, 3163 (1964).
49. Селвуд П., Магнетохимия, М., 1958.
50. Royden V., Phys. Rev., 96, 543 (1954).
51. Beams J. W., Rev. Mod. Phys., 4, 133 (1932).
52. Yamaguchi I., Brownstein S., J. Phys. Chem., 68, 1572 (1964).
53. Anderson W. A., J. Chem. Phys., 37, 1373 (1962).
54. Freeman R., Anderson W. A., J. Chem. Phys., 42, 1199 (1965).
55. Липпмаа Э. Т., Тр. ТПИ, А 195, 65 (1962).
56. Baker E. B., Burd L. W., Root G. N., Rev. Sci. Instr., 34, 243 (1963).
57. Липпмаа Э., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, 14, 125 (1965).
58. Паст Я., Липпмаа Э., Оливсон А., Изв. АН ЭССР. Серия физ.-матем. и техн. наук, 14, 308 (1965).
59. Müller-Warmuth W., Parikh P., Z. Naturforschung, 16a, 1063 (1961).

E. LIPPMAA, A. OLIVSON, J. PAST

C¹³ TUUMARESONANTS-SPEKTROMEETRIA. I

**C¹³ keemiliste nihete diagramm ja kasutatud spektromeetri ehitus. Nitriilide, heterotsükli-
liste ühendite, tsüklopropüülketoone ja mõnede vinüülühendite keemilised nihked**

Uuriti süsinik-13 spektrite kasutatavust mitmesuguste teoreetilise ja analüütilise keemia ülesannete lahendamisel. Koostati ülevaatlik süsinik-13 keemiliste nihete diagramm ja töötati välja universaalne spektromeeter 1,45 ja 25,75 MHz vahelises sageduspiirkonnas töötamiseks.

E. LIPPMAA, A. OLIVSON, J. PAST

C¹³ NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE SPECTROSCOPY. I

**Carbon-13 chemical shift chart and the spectrometer. Chemical shifts of nitriles,
heterocyclic compounds, cyclopropyl ketones and some vinyl compounds**

Carbon-13 chemical shifts can be used for the direct investigation of the carbon skeleton of molecules, for isotopic tracer studies and in order to assess the practical value and applicability of various concepts and theories of quantum chemistry as well as for various other uses (steric inhibition of conjugation, effects of magnetic anisotropy, correlations with Hammett and Taft constants, etc.) To facilitate these investigations a concise carbon-13 chemical shift chart has been compiled including all data published prior to 1965 and some data derived from the present work. Some groups of compounds that were not covered previously (nitriles, 5-membered heterocycles, cyclopropyl ketones, vinyl compounds with polar substituents) were investigated. A universal spectrometer, using frequency synthesis and spin stabilization whenever necessary, has been built for the frequency range from 1.45 to 25.75 Mc. The base-line drift has been practically eliminated by the use of high-frequency (4 kc) magnetic field modulation.