

В. А. Чертков, С. В. Зубков, А. А. Овчаренко,
А. В. Карчава, М. А. Юровская

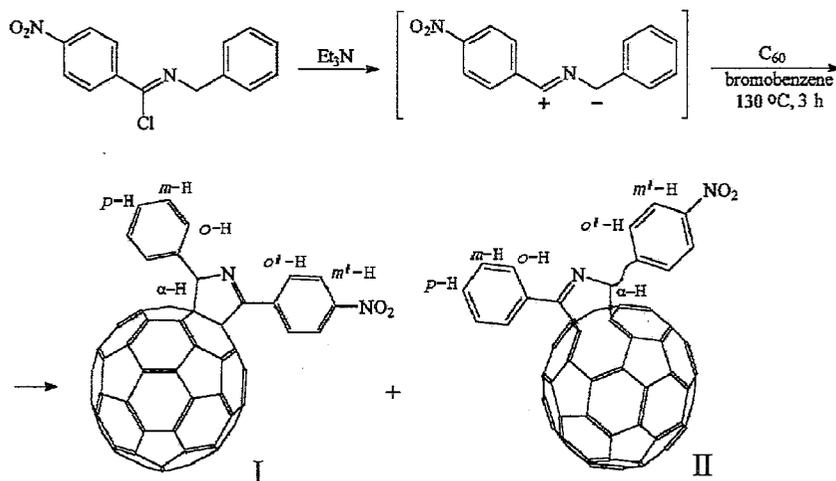
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЛИЧИН СВЕРХДАЛЬНИХ КССВ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АНАЛИЗА ПО ПОЛНОЙ ФОРМЕ
ЛИНИИ В СПЕКТРАХ ЯМР ^1H ЦИКЛОАДДУКТОВ
ФУЛЛЕРЕНА C_{60}

С 1-(4-НИТРОФЕНИЛ)-3-ФЕНИЛНИТРИЛИЛИДОМ

На основании анализа по полной форме линии сигнала в спектрах ЯМР ^1H [6,6]-закрытого и [5,6]-открытых циклоаддуктов фуллерена C_{60} и 1-(4-нитрофенил)-3-фенилнитрилида установлены величины сверхдальних КССВ алифатического протона гетероциклического фрагмента с ароматическими протонами.

Ранее [1] мы показали, что циклоприсоединение 1-(4-нитрофенил)-3-фенилнитрилида, генерированного *in situ* из N-бензил-4-нитрофенил-имидохлорида, к фуллерену C_{60} приводит к образованию [6,6]-закрытого циклоаддукта — 1,2-[3,4-дигидро-2-фенил-5-(4-нитрофенил)-2Н-пирроло]-[60]-фуллерена (I) и диастереомерной смеси [5,6]-открытых изомеров II. Более того, при анализе спектров ЯМР ^1H на основании величин сверхдальних КССВ между протоном $\alpha\text{-H}$ и протонами фенильных колец было установлено, что в аддуктах II двойная связь локализована в α -положении к незамещенному фенильному ядру.

Настоящее сообщение посвящено методике выявления и количественной оценки сверхмалых КССВ алифатического протона $\alpha\text{-H}$ с ароматическими протонами в спектрах ЯМР ^1H циклоаддуктов I и II.



Величины всех констант спин-спинового взаимодействия протона $\alpha\text{-H}$ с протонами ароматических колец, которые можно было бы ожидать в этом случае, меньше 1 Гц и не приводят к расщеплению сигнала этого протона на достижимом уровне разрешения. Однако их наличие вносит свой вклад в линию сигнала $\alpha\text{-H}$, увеличивая ее ширину и внося отклонения от идеальной лоренцевой формы. Таким образом, анализ спектров ЯМР ^1H по полной форме линии оказался единственно возможным методом решения данной задачи.

Были зарегистрированы спектры ЯМР ^1H соединений I (рис. 1) и II (рис. 2) в присутствии бензола, использовавшегося для определения естественной ширины линии в данных условиях. Затем были получены спектры двойного резонанса с развязкой от каждой группы ароматических протонов (в случае соединения II сигналы протонов *m*-H и *p*-H перекрываются и развязку проводили от этих двух протонов одновременно). Следовало ожидать, что при развязке от протонов ароматического кольца при метиленовом протоне ширина линии его сигнала уменьшится в соответствии с уменьшением уширения за счет спин-спинового взаимодействия.

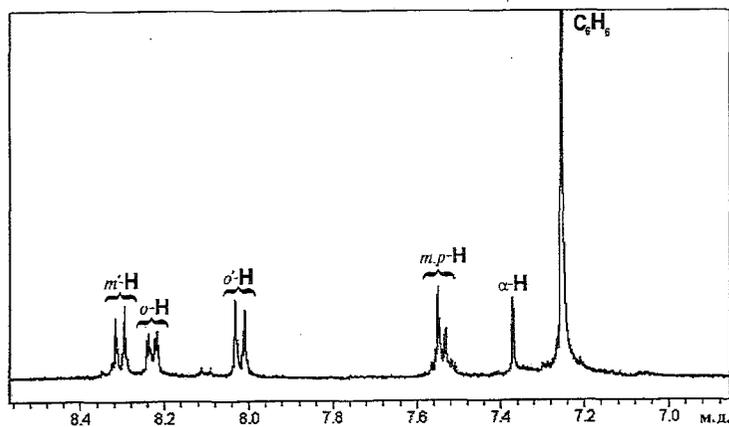


Рис. 1. Спектр ЯМР ^1H соединения I

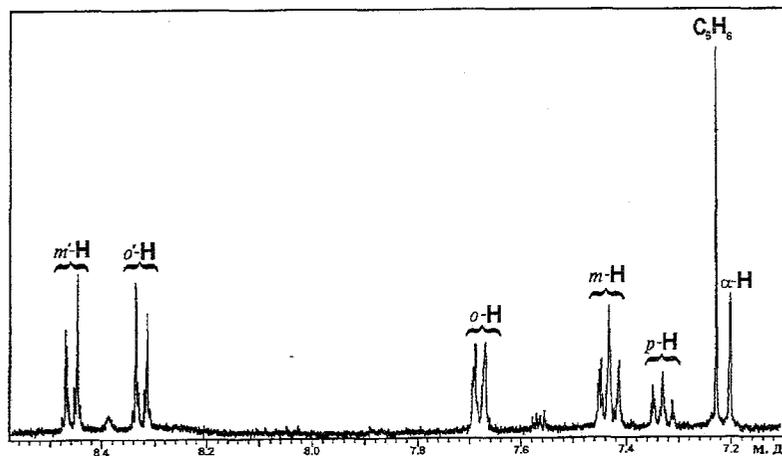


Рис. 2. Спектр ЯМР ^1H соединения II

Результаты эксперимента инверсия-восстановление

Время задержки, с	Интенсивность сигнала α -Н	Интенсивность сигнала бензола	Время задержки, с	Интенсивность сигнала α -Н	Интенсивность сигнала бензола
0,1	-30	-28	2,0	-3	-20
0,2	-23	-21	3,0	6	-15
0,3	-28	-30	4,0	15	-9
0,5	-27	-30	5,0	23	-2
1,0	-18	-26	6,0	28	3
1,5	-12	-25	8,0	35	14
1,8	-8	-23	10,0	39	19

t_0 : 2,6 с; 5,5 с.

T_1 : 3,2 с; 8,0 с.

Для определения вклада в ширину линии естественного уширения за счет спин-решеточной релаксации был поставлен эксперимент инверсия-восстановление для алифатического протона и сигнала бензола. Этот эксперимент представляет собой простую последовательность из π -импульса, инвертирующего вектор намагниченности, временной задержки, позволяющей ему релаксировать, и $\pi/2$ -импульса, переводящего его в плоскость xy для регистрации. Время задержки, при котором интенсивность сигнала оказывается равной нулю, есть $t_0 = T_1 \ln 2$, где T_1 — время спин-спиновой релаксации (подробнее см., например, [2]). Таким образом, предполагая, что в данном случае T_2 приблизительно равно T_1 , получим, что вклад естественного уширения в форму линии ($1/\pi T_2$) должен быть приблизительно равен 0,04 Гц для бензола и 0,1 Гц для алифатического протона.

В табл. 2 и 3 приведены ширина линий алифатического протона α -Н в спектрах с развязкой от каждого из ароматических протонов, уширения относительно ширины линии бензола в каждом случае с учетом вклада естественного уширения и, наконец, эти же уширения относительно линии сигнала протона α -Н в спектрах без развязки, выраженные в процентах. Из данных табл. 2 очевидно, что в соединении I алифатический протон α -Н имеет ненулевые константы спин-спиновой взаимодействия с протонами o -Н, m -Н и p -Н и практически не взаимодействует с протонами o' -Н и m' -Н, т. е. формула соединения I, приведенная на схеме, верна.

Таблица 2

Ширина линий протона α -Н и бензола в спектрах соединения I с развязкой от протонов ароматических колец

Развязка от	Ширина линии, Гц		Уширение линии α -Н, Гц	Относительное уширение, %
	α -Н	C_6H_6		
m' -Н	1,488	0,454	0,974	-5
o' -Н	1,413	0,322	1,031	0
o -Н	0,992	0,345	0,587	-43
m -Н	1,115	0,355	0,700	-32
p -Н	1,253	0,453	0,740	-28
Без развязки	1,460	0,373	1,027	0

Ширина линий протона α -Н и бензола в спектрах соединения II с развязкой от протонов ароматических колец

Развязка от	Ширина линии, Гц		Уширение линии α -Н, Гц	Относительное уширение, %
	α -Н	C ₆ H ₆		
<i>m</i> '-Н	1,334	0,304	0,970	-3
<i>o</i> -Н	1,462	0,270	1,132	13
<i>o</i> '-Н	1,009	0,310	0,639	-36
<i>m</i> -Н+ <i>p</i> -Н*	1,368	0,413	0,895	-11
Без развязки	1,522	0,460	1,002	0

* В спектре соединения II сигналы протонов *m*-Н и *p*-Н накладываются друг на друга.

Из табл. 3 можно видеть, что протон α -Н в соединении II имеет КССВ с протонами *o*'-Н и *m*'-Н, однако на этом примере также наглядно демонстрируется то, что простое измерение ширины линий не может служить строгим критерием для анализа структур из-за того, что на них оказывает влияние значительно большее число факторов, чем учтенные естественное уширение и уширение за счет слабого спин-спинового взаимодействия. В частности, при развязке от протонов *m*-Н и *p*-Н ширина линии сигнала протона α -Н заметно уменьшилась, но это могло произойти как из-за наличия ненулевой КССВ с одним из них, так и из-за того, что подавляемые сигналы находились слишком близко к рассматриваемому и его интенсивность также могла быть уменьшена. Таким образом, данные табл. 3 позволяют сделать предварительное предположение о том, что протон α -Н расположен в α -положении к *p*-нитрофенильному фрагменту, как в схеме, но окончательный вывод мог дать только анализ по полной форме линии сигнала протона α -Н с получением численных оценок значений КССВ с ароматическими протонами.

Анализ производили следующим образом. Спектры соединений I и II использовали для уточнения химических сдвигов всех протонов и КССВ между ароматическими протонами. Разрешение спектра было достаточно для этой задачи и дополнительное уширение не проводилось. Затем для каждого из спектров двойного резонанса выполняли следующие операции.

1. Определяли ширину линии сигнала бензола, решая соответствующую тривиальную обратную задачу с помощью NMRCON [3] для односпиновой системы и уточняя только ширину линии и фактор масштабирования.

2. Полученную ширину линии модифицировали в соответствии с наличием вклада естественного уширения в сигнал бензола и протона α -Н, найденного из эксперимента инверсия-восстановление.

3. Собственно анализ спектра: определяли КССВ между протоном α -Н и ароматическими протонами, фактор масштабирования и химический сдвиг протона α -Н (четыре параметра для соединения I и три для соединения II). В качестве начального приближения использовали соответствующие константы для толуола [4] и из всего спектра в рассмотрение брали только небольшой участок, содержащий необходимый сигнал, как показано на рис. 3.

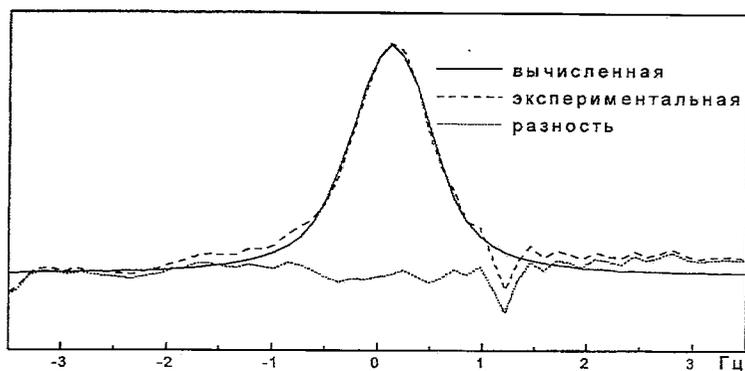


Рис. 3. Форма линии сигнала протона α -H соединения I при развязке от протона p -H

Предосторожности, связанные с уменьшением числа варьируемых параметров, были вызваны относительно высоким уровнем шума и низким числовым разрешением спектра (форма линии фактически представляла собой ломаную из 30...50 точек).

В этих условиях процедура NMRCON [3] во всех случаях успешно пришла к решению за небольшое число итераций. В табл. 4 и 5 представлены значения полученных оценок для КССВ протона α -H. В случае соединения I, где этот протон расположен около незамещенного фенильного фрагмента, можно отметить близость полученных значений и аналогичных КССВ в толуоле [4], подтверждающую достоверность наших результатов.

Таблица 4

Значения КССВ между протоном α -H и ароматическими протонами в соединении I

J , Гц	Развязка от p -H	Развязка от m -H	Развязка от o -H	Среднее	Аналог J для толуола
α -H, o -H	$-0,68 \pm 0,06$	$-0,38 \pm 0,03$	—	$-0,47 \pm 0,2$	$-0,75$
α -H, m -H	$0,45 \pm 0,05$	—	$0,23 \pm 0,19$	$0,40 \pm 0,2$	$0,36$
α -H, p -H	—	$-0,61 \pm 0,03$	$-0,23 \pm 0,19$	$-0,56 \pm 0,3$	$-0,62$

Таблица 5

Значения КССВ между протоном α -H и ароматическими протонами в соединении II

J , Гц	Развязка от o' -H	Развязка от m' -H	Без развязки	Среднее
α -H, o' -H	—	$0,19 \pm 0,04$	$0,33 \pm 0,05$	$0,25 \pm 0,1$
α -H, m' -H	$0,18 \pm 0,05$	—	$0,43 \pm 0,03$	$0,33 \pm 0,18$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H исследуемых соединений в виде растворов в CS_2 с добавлением 10% $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ и небольшого количества бензола зарегистрированы на спектрометре Varian VXR-400.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 97-03-33794а) и Российской научно-технической программы «Актуальные направления в физике конденсированных сред», направление «Фуллерены и атомные кластеры» (грант 98005 «Фрагмент»).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ovcharenko A. A., Chertkov V. A., Karchava A. V., Yurovskaya M. A. // Tetrah. Lett. — 1997. — Vol. 38. — P. 6933.*
2. *Дероум Э. // Современные методы ЯМР для химических исследований. — М.: Мир, 1992. — С. 132.*
3. *Heinzer J. // J. Magn. Res. — 1977. — Vol. 26. — P. 505.*
4. *Hansen M., Jakobsen H. J. // J. Magn. Res. — 1975. — Vol. 20. — P. 520.*

*Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, Москва 119899, Россия
e-mail: yumar@org.chem.msu.su*

Поступило в редакцию 09.10.98
