

А. В. Макаркина, С. С. Голотвин, В. А. Чертков

ОРИЕНТАЦИЯ БЕНЗОФУРАНА МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ  
В ИЗОТРОПНОЙ ЖИДКОЙ ФАЗЕ

С высокой точностью проанализированы спектры  $^1\text{H}$  ЯМР растворов бензофурана в ацетоне, зарегистрированные на спектрометрах ЯМР с низкой (2,35 Т) и высокой (9,36 Т) напряженностью магнитного поля. Получены оценки ориентационных параметров бензофурана. Показана применимость «метода двух спектрометров» для адекватного учета эффектов ориентации низкосимметричных ароматических полициклов в сильных магнитных полях.

В спектроскопии ЯМР высокого разрешения особое внимание уделяется увеличению напряженности постоянных магнитных полей. Делается это с целью повышения разрешения и чувствительности, для облегчения интерпретации спектров. Но при использовании высоких и сверхвысоких магнитных полей (порядка 10 Т и выше) проявляются эффекты ориентации постоянным магнитным полем молекул, имеющих анизотропию магнитной восприимчивости [1]. В изотропных средах — жидкостях и газах — броуновское движение препятствует упорядочиванию молекул и результирующая ориентация оказывается малой. Вследствие такой частичной ориентации анизотропные взаимодействия ядер, такие, как диполь-дипольные и квадрупольные, не усредняются полностью и могут быть зарегистрированы при анализе спектров ЯМР высокого разрешения. С одной стороны, эти тонкие эффекты значительно усложняют спектр и могут быть источником значимых систематических ошибок при анализе констант спин-спинового взаимодействия (КССВ), а с другой, изучая эффекты ориентации, можно получить данные о диполь-дипольном [2] и квадрупольном [3, 4] взаимодействии ядер, о геометрии молекул, анизотропии магнитной восприимчивости [5]. При тех значениях постоянного магнитного поля, которые доступны в настоящий момент, диполь-дипольные взаимодействия проявляются как явная зависимость вида спектра от напряженности постоянного магнитного поля. К настоящему времени в литературе известны данные для нафталина [2], *орто*-дихлорбензола [5] и бензола [6].

В плане систематического изучения связи эффектов ориентации со структурными параметрами молекул в настоящей работе изучена важная модельная система — молекула бензофурана. Были проанализированы спектры  $^1\text{H}$  ЯМР этого соединения, зарегистрированные на спектрометрах с напряженностями магнитного поля 2,35 и 9,36 Т. Изучена применимость «метода двух спектрометров» для точной оценки ориентационных параметров низкосимметричных молекул.

Все приведенные ранее оценки ориентационных эффектов [2, 5, 6] были выполнены для симметричных молекул, спектры ЯМР которых описываются спиновыми системами с химической эквивалентностью. В этих случаях ориентационные эффекты непосредственно проявляются в спектрах ЯМР. Так, в случае *орто*-дихлорбензола (спиновая система  $AA'BB'$ ) на спектрометре с высокой рабочей частотой возникает значимая асимметрия спектра. Степень асимметрии непосредственно свидетельствует о величине констант диполь-дипольного взаимодействия (КДДВ).

Этот метод оказывается неприменим для несимметричных молекул, в частности для бензофурана. Сложность заключается в том, что для спектрометров с высокой напряженностью магнитного поля экспериментальные спектры ЯМР, как правило, становятся относительно слабо связанными, для них характерны атрибуты спектров первого порядка: принцип равных интенсивностей переходов (с точностью до «эффекта крыш») и эквидистантность расстояний между соответствующими компонентами.

В общем случае спектры ЯМР интерпретируются с использованием формализма спин-гамильтониана, описывающего все взаимодействия ядерных спинов [2]:

$$H = H_Z + H_\sigma + H_J + H_D + H_Q, \quad (1)$$

где  $H_Z$  описывает зеемановское взаимодействие,  $H_\sigma$  — химическое экранирование ядер,  $H_J$  — косвенное взаимодействие,  $H_D$  — прямое диполь-дипольное взаимодействие и  $H_Q$  — квадрупольное взаимодействие (для ядер со спином  $I > 1/2$ ). При этом диагональные элементы гамильтониана  $H_{mm}$  выражаются с помощью соотношения:

$$H_{mm} = \sum_i \sigma_i I_{zi} + \sum_i \sum_{j>i} (J_{ij} + 2D_{ij}) I_{zi} I_{zj}, \quad (2)$$

где  $\sigma_i$  — химический сдвиг ядра  $i$ ,  $J_{ij}$  и  $D_{ij}$  — соответственно КССВ и КДДВ для пар ядер  $i$  и  $j$ ,  $I_{zi}$  — проекция оператора спинового момента ядра  $i$  на ось  $z$ . Таким образом, в спектрах первого порядка ориентированных молекул наблюдаемые расщепления являются алгебраической суммой соответствующих констант спин-спинового взаимодействия и удвоенных значений констант диполь-дипольного взаимодействия:

$$\Delta\nu = J_{ij} + 2 D_{ij}. \quad (3)$$

«Метод двух спектрометров» подразумевает, что для оценки ориентационных эффектов используются спектры, полученные хотя бы на двух спектрометрах с сильно различающимися рабочими частотами. При этом подразумевается, что все прочие условия эксперимента остаются неизменными (температура, состав образца и т. д.). Имеющиеся в настоящее время литературные данные надежно свидетельствуют о том, что КДДВ пропорциональны квадрату напряженности постоянного магнитного поля  $B_0$  (см. [1] и обсуждение ниже).

Полученный спектр  $^1\text{H}$  ЯМР бензофурана на частоте 100 МГц является типичным сильносвязанным спектром, в котором наблюдаются 162 линии. Предварительный анализ этого спектра проведен с помощью программы LAOCON5 [8, 9]. Эта итерационная процедура осуществляет поиск спектральных параметров — химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия — с использованием гамильтониана, описывающего только изотропные взаимодействия ядерных спинов. В ходе этого расчета получены все КССВ  $^1\text{H}$ — $^1\text{H}$  для этой молекулы ( $J^{100}$ , см. данные в табл. 1).

Предварительный анализ сильнополюсного спектра (рабочая частота спектрометра для протонов составляла 400 МГц), в котором наблюдается 191 линия при относительно простой мультиплетной структуре, близкой к первому порядку (рис. 1), также проводился с помощью процедуры LAOCON5. Оценки констант спин-спинового взаимодействия, полученные при анализе этого спектра —  $J^{400}$ , приведены в табл. 1.

Анализ приведенных в табл. 1 данных выявил следующую закономерность: для большинства дальних КССВ  $^1\text{H}$ — $^1\text{H}$  наблюдается весьма близкое (в пределах экспериментальных ошибок) соответствие для  $J^{100}$  и  $J^{400}$ , за

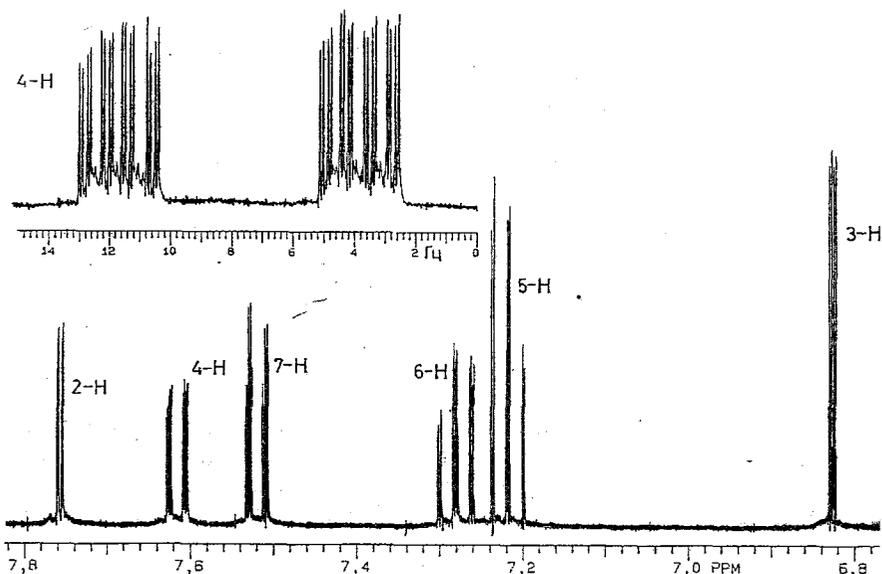


Рис. 1. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР бензофурана (Varian VXR-400, 2М раствор в ацетоне- $\text{D}_6$ , 304 К).  
На растяжке приведена область протона 4-Н

исключением  $J_{2\text{-H},7\text{-H}}$  и  $J_{3\text{-H},5\text{-H}}$ , значения которых в сильнополяном спектре меньше экспериментальной ширины линии. В то же время для четырех вицинальных констант —  $J_{2\text{-H},3\text{-H}}$ ,  $J_{4\text{-H},5\text{-H}}$ ,  $J_{5\text{-H},6\text{-H}}$ ,  $J_{6\text{-H},7\text{-H}}$  — с учетом знака константы проявляется систематическое понижение оценок  $J^{400}$  относительно  $J^{100}$  на величину от 0,009 до 0,013 Гц. Оно обусловлено вкладом КДДВ  $D_{ij}$ . При этом необходимо отметить, что в низкополяном спектре ориентационные эффекты будут значительно меньшими, чем в сильнополяном. В таком случае различие  $J^{100}$  и  $J^{400}$  позволит оценить  $D_{ij}$ . Учитывая соотношение (3), можно записать выражение для оценки КДДВ:

Таблица 1

Результаты анализов спектров ЯМР  $^1\text{H}$  бензофурана  
(304 К, 2М раствор в ацетоне- $\text{D}_6$ )

Протоны	$J^{100}$	$J^{400}$
2-Н, 3-Н	2,2348 (0,0009)	2,2259 (0,0004)
2-Н, 4-Н	0,2673 (0,0008)	0,2660 (0,0004)
2-Н, 5-Н	0,0556 (0,0010)	0,0563 (0,0004)
2-Н, 6-Н	0,4153 (0,0011)	0,4174 (0,0004)
2-Н, 7-Н	-0,0213 (0,0008)	-0,0024 (0,0004)
3-Н, 4-Н	-0,0962 (0,0008)	-0,1060 (0,0004)
3-Н, 5-Н	0,0186 (0,0010)	0,0027 (0,0004)
3-Н, 6-Н	-0,1094 (0,0011)	-0,1107 (0,0004)
3-Н, 7-Н	0,9998 (0,0009)	0,9960 (0,0004)
4-Н, 5-Н	7,8096 (0,0011)	7,7983 (0,0004)
4-Н, 6-Н	1,2953 (0,0011)	1,2929 (0,0004)
4-Н, 7-Н	0,7308 (0,0008)	0,7299 (0,0004)
5-Н, 6-Н	7,2712 (0,0007)	7,2592 (0,0004)
5-Н, 7-Н	0,9370 (0,0014)	0,9370 (0,0004)
6-Н, 7-Н	8,3312 (0,0013)	8,3174 (0,0004)

\* Данные представлены для низкого ( $J^{100}$ , FX-100, 100 МГц, СКО = 0,0046 Гц) и высокого ( $J^{400}$ , VXR-400, 400 МГц, СКО = 0,0021 Гц) значений напряженности постоянного магнитного поля. В скобках приведены стандартные отклонения параметров.

$$D_{ij} \cong 0,5 (J_{ij}^{400} - J_{ij}^{100}). \quad (4)$$

Величина наблюдаемых в спектре анизотропных взаимодействий зависит от молекулярной геометрии и степени ориентации молекул, которая для аксиально симметричных молекул характеризуется усредненным по молекулярному движению параметром  $S$  [1]:

$$S = \left\langle \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right\rangle_B, \quad (5)$$

где  $\theta$  — угол между осью симметрии молекулы и направлением вектора внешнего магнитного поля. Индекс  $B$  означает, что усреднение производится в присутствии ориентирующего магнитного поля. Для полностью ориентированных молекул параметр ориентации равен  $-1/2$  или  $1$  в зависимости от того, как направлена ось симметрии молекулы относительно внешнего магнитного поля. Для частично ориентированных диамагнитных молекул этот параметр составляет от  $10^{-6}$  до  $10^{-5}$ . С использованием статистики Больцмана было установлено, что степень ориентации  $S$  пропорциональна анизотропии магнитной восприимчивости  $\Delta\chi$ , характеризующей магнитные свойства молекулы, и квадрату напряженности постоянного магнитного поля  $B_0$  [3]:

$$S = \frac{\Delta\chi B_0^2}{15kT}, \quad (6)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура. Выражение для константы диполь-дипольного взаимодействия  $D_{ij}$  для двух дипольно связанных спинов  $i$  и  $j$  можно записать следующим образом [7]:

$$D_{ij} = -\frac{\gamma_i \gamma_j \hbar}{2\pi^2 r_{ij}^3} \left\{ (1,5 \cos^2 \varphi - 0,5) S \right\}, \quad (7)$$

где  $\gamma_i$  и  $\gamma_j$  — гиромагнитные отношения ядер  $i$  и  $j$ ,  $\varphi$  — угол, который составляет вектор  $r_{ij}$ , соединяющий эти ядра с осью симметрии молекулы.

Для точной оценки ориентационных параметров бензофурана проведена вторая серия расчетов спектров ЯМР с помощью итерационной процедуры UEA [10]. Эта программа использует полный гамильтониан спиновой системы с учетом возможных анизотропных взаимодействий. Анализ низкопольного спектра дает окончательные оценки констант спин-спинового взаимодействия  $J_{ij}$  (см. табл. 2) при задании фиксированных значений КДДВ. Использовались нулевые значения  $D_{ij}$  для всех дальних КДДВ, за исключением  ${}^4D_{3-Н,4-Н}$ ,  ${}^3D_{2-Н,3-Н}$ ,  ${}^3D_{4-Н,5-Н}$ ,  ${}^3D_{5-Н,6-Н}$ ,  ${}^3D_{6-Н,7-Н}$ , которые принимались равными  $-0,0004$  Гц. Полученные значения  $J_{ij}$  использовались для анализа сильнопольного спектра. Найденные при этом значения  $D_{ij}$  приведены в табл. 2.

Для ароматических молекул в принципе возможны два типа ориентации главной оси тензора магнитной восприимчивости — по направлению вектора ориентирующего поля и против. При этом молекулярная система отсчета должна быть связана с главными осями тензора магнитной восприимчивости [2, 7]. Плоскость молекулы в первом случае ортогональна направлению внешнего магнитного поля, а во втором — параллельна полю. Второй тип ориентации энергетически более выгоден. Согласно этой модели ориентации, константы диполь-дипольного взаимодействия  $D_{ij}$  обратно пропорциональны кубу соответствующих межъядерных расстояний  $r_{ij}$  (рис. 2). Значения  $r_{ij}$  заимствованы из работ [11—13]. Исходя из указанной ориентационной модели и данных по КДДВ  $D_{ij}$  для бензофурана было получено значение  $\Delta\chi$

Константы спин-спинового  $J_{ij}$  и диполь-дипольного  $D_{ij}$  взаимодействия  $^1\text{H}-^1\text{H}$  в бензофуране (304 К, 2М раствор в ацетоне- $\text{D}_6$ ) (в скобках приведены стандартные отклонения параметров)

Протоны	$J_{ij}$	$D_{ij}$
2-Н, 3-Н	2,2357 (0,0013)	-0,0049 (0,0007)
2-Н, 4-Н	0,2664 (0,0012)	-0,0002 (0,0006)
2-Н, 5-Н	0,0551 (0,0016)	0,0006 (0,0008)
2-Н, 6-Н	0,4163 (0,0016)	0,0006 (0,0008)
2-Н, 7-Н	-0,0205 (0,0012)	—*
3-Н, 4-Н	-0,0954 (0,0013)	-0,0053 (0,0006)
3-Н, 5-Н	0,0173 (0,0017)	—*
3-Н, 6-Н	-0,1098 (0,0017)	0,0005 (0,0007)
3-Н, 7-Н	0,9997 (0,0013)	-0,0019 (0,0006)
4-Н, 5-Н	7,8097 (0,0017)	-0,0053 (0,0009)
4-Н, 6-Н	1,2960 (0,0017)	-0,0020 (0,0009)
4-Н, 7-Н	0,7308 (0,0012)	-0,0004 (0,0006)
5-Н, 6-Н	7,2712 (0,0015)	-0,0060 (0,0007)
5-Н, 7-Н	0,9371 (0,0022)	-0,0005 (0,0011)
6-Н, 7-Н	8,3326 (0,0020)	-0,0072 (0,0010)

\* Не оценивались.

для этой молекулы, которое оказалось равным  $-0,59 \pm 0,06 \cdot 10^{-28} \text{ см}^3/\text{молекула}$ . Существенно меньшее значение модуля  $\Delta\chi$  для бензофурана по сравнению с бензолом ( $-1,0 \cdot 10^{-28} \text{ см}^3/\text{молекула}$ ) [5, 7] и нафталином ( $-2,0 \cdot 10^{-28} \text{ см}^3/\text{молекула}$ ) [2] объясняется, вероятно, присутствием гетероатома с неподеленной парой электронов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР бензофурана зарегистрированы на спектрометрах JEOL FX-100 и Varian VXR-400 для 2М растворов в ацетоне- $\text{D}_6$  при 304 К (рис. 1). Время выборки данных составляло 30 с. Для увеличения разрешения использовали преобразование лоренцевой формы линии в

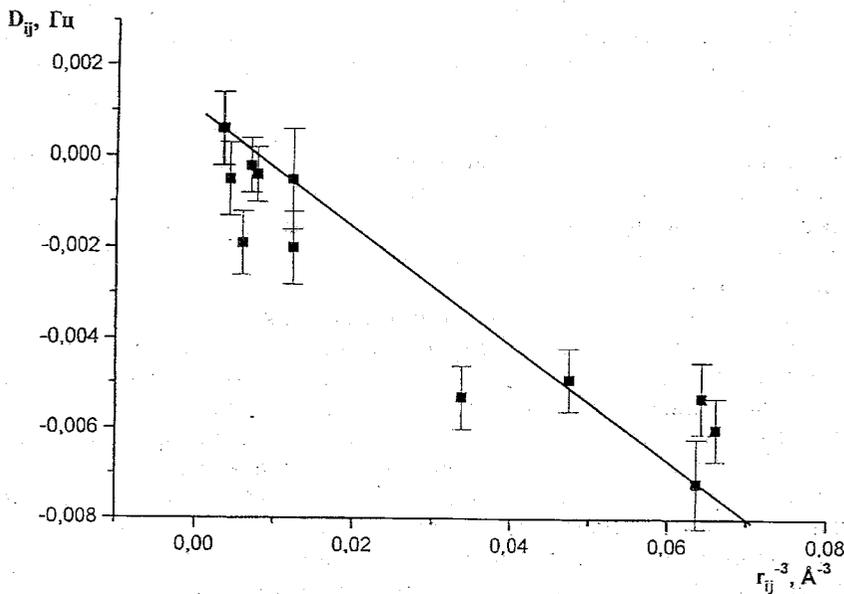


Рис. 2. Зависимость  $D_{ij}$  от  $r_{ij}^{-3}$  для бензофурана

гауссову. Ширина линий в преобразованных спектрах составляла 0,03...0,04 Гц при цифровом разрешении 1...2 мГц. Анализ спектров проводился с помощью итерационных программ LAOCON5 [8, 9] и UEA [10], модифицированных для проведения расчетов на IBM PC. Точность соответствия экспериментальных пиков и теоретических частот переходов (СКО) составляла 0,0046 и 0,0021 Гц для спектров на 100 и 400 МГц соответственно.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-09639).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bastiaan E. W., MacLean C.* Molecular Orientation in High-Field High-Resolution NMR // Diehl P., Fluck E., Günther H., Kosfeld R., Seelig J. (eds). NMR Basic Principles and Progress. — 1991. — Vol. 25. — P. 17.
2. *Bastiaan E. W., Bulthuis J., MacLean C.* // Magn. Reson. Chem. — 1986. — Vol. 24. — P. 723.
3. *Gayathri C., Bothner-By A. A.* // J. Magn. Reson. — 1984. — Vol. 56. — P. 456.
4. *Luyten P. R., Bulthuis J., MacLean C.* // Chem. Phys. Lett. — 1982. — Vol. 89. — P. 287.
5. *Anet F. A. L.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1986. — Vol. 108. — P. 1354.
6. *Laatikainen R., Santa H., Hiltunen Y., Lounila J.* // J. Magn. Reson. — 1993. — Vol. A104. — P. 238.
7. *Gayathri C., Bothner-By A. A., VanZijl P. C. M., MacLean C.* // Chem. Phys. Lett. — 1982. — Vol. 87. — P. 192.
8. *Castellano S., Bothner-By A. A.* // J. Chem. Phys. — 1964. — Vol. 41. — P. 3863.
9. *Attimonelli M., Sciacovelli O.* // Org. Magn. Reson. — 1980. — Vol. 13. — P. 277.
10. *Johannesen R. B., Ferretti J. A., Harris R. K.* // J. Magn. Reson. — 1970. — Vol. 3. — P. 84.
11. *Захарова Н. Г., Тухомиров В. А., Шаниро И. О.* // ХГС. — 1989. — № 8. — С. 1050.
12. *Еднерал И. В.* // ЖТЭХ. — 1983. — № 19. — С. 430.
13. *Bechtold W. E., Goldstein J. H.* // Org. Magn. Reson. — 1981. — Vol. 16. — P. 30.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова, Москва 119899

Поступило в редакцию 05.06.95