

Содержание

Предисловие	6
От автора	8
Введение. О роли физико-химических методов исследования в развитии химической науки	10
ЛЕКЦИЯ 1. ЯВЛЕНИЕ ЯМР И СПОСОБЫ ЕГО НАБЛЮДЕНИЯ	17
1.1. Введение	17
1.2. Магнитные моменты ядер и квантование уровней энергии в магнитном поле	19
1.3. Способы регистрации ЯМР	28
1.3.1. Метод «непрерывной развертки»	28
1.3.2. Фурье-спектроскопия ЯМР	29
ЛЕКЦИЯ 2. ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ СПЕКТРОВ ЯМР	41
2.1. Тонкая структура сигналов ЯМР. Химический сдвиг и спин-спиновое взаимодействие ядер	41
2.1.1. Химический сдвиг	41
2.1.1.1. Природа явления	41
2.1.1.2. Диапазоны изменений констант экранирования. Как измеряют химические сдвиги	43
2.1.2. Спин-спиновое взаимодействие	48
2.2. Релаксация	57
2.2.1. Спин-решеточная релаксация	57
2.2.2. Спин-спиновая релаксация	64
2.2.3. Форма линии в ЯМР	66
2.3. Современный спектрометр ЯМР	69
2.4. Правила проведения измерений спектров ЯМР высокого разрешения	78
2.5. Спектры ЯМР высокого разрешения в твердых телах	79
ЛЕКЦИЯ 3. ХИМИЧЕСКИЙ СДВИГ	82
3.1. Природа экранирования	82
3.2. Факторы, определяющие химические сдвиги ядер водорода	87
3.3. Связь химического сдвига в спектрах ^1H -ЯМР с локальной электронной плотностью на атоме	89
3.4. Химические сдвиги ^1H -ЯМР и магнитная анизотропия соседних атомов и групп	93
3.4.1. Диамагнитный кольцевой ток в ароматических молекулах и магнитный критерий ароматичности	95

3.4.2. Парамагнитный кольцевой ток в антихюккелевских 4π-системах	103
3.4.3. Магнитная анизотропия других связей и групп	106
3.5. Водородные связи	112
3.6. Влияние растворителя. ASIS-эффект	115
3.7. Особенности спектров ^1H -ЯМР элементоорганических соединений и π-комплексов переходных металлов	122
3.8. Аддитивные схемы оценки протонных химических сдвигов. Заключительные замечания о природе экранирования ядер ^1H	124

ЛЕКЦИЯ 4. КОСВЕННОЕ СПИН-СПИНОВОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

4.1. Факторы, определяющие значения констант спин-спинового взаимодействия J_{HH}	129
4.1.1. Классификация констант спин-спинового взаимодействия	129
4.1.2. Знак константы спин-спинового взаимодействия	132
4.1.3. Геминальные константы спин-спинового взаимодействия $^2J_{\text{HH}}$	133
4.1.4. Вицинальные константы спин-спинового взаимодействия $^3J_{\text{HH}}$ и стереохимия молекул	135
4.1.5. Дальние константы спин-спинового взаимодействия J_{HH}	139
4.2. Анализ спектров ^1H -ЯМР высокого разрешения	140
4.2.1. Спиновые системы со слабой связью. Спектры первого порядка	141
4.2.2. Спиновые системы со слабой связью. Отклонения от правил первого порядка в экспериментальных спектрах	145
4.2.3. Особенности спектров ЯМР соединений, содержащих квадрупольные ядра	149
4.2.4. Спиновые системы с сильной связью	151
4.2.4.1. Магнитная неэквивалентность ядер	151
4.2.4.2. Сильно связанные спиновые системы при $\Delta\delta\nu_0 < 6J_{\text{max}}$	159
4.2.4.3. Спектры АВХ	161

ЛЕКЦИЯ 5. МЕТОДЫ УПРОЩЕНИЯ СЛОЖНЫХ СПЕКТРОВ ^1H -ЯМР

5.1. Измерение спектров на приборах с большой напряженностью поля	166
---	-----

5.2. Двойной резонанс	168
5.3. Ядерный эффект Оверхаузера	172
5.4. Селективный перенос поляризации при двойном резонансе	180
5.5. Компьютерный анализ спектров ЯМР высокого разрешения	183
5.6. Спектры ЯМР и симметрия молекул	185
5.7. Несколько простых задач	192
ЛЕКЦИЯ 6. СПЕКТРОСКОПИЯ ^{13}C-ЯМР	198
6.1. Несколько важных предварительных замечаний	198
6.2. Гетероядерный двойной резонанс $^{13}\text{C} - \{^1\text{H}\}$	199
6.3. Химические сдвиги ядер ^{13}C	212
6.4. Константы спин-спинового взаимодействия J_{CH} и J_{CC}	222
6.4.1. Экспериментальные методы измерения J_{CH}	222
6.4.2. Факторы, определяющие значения J_{CH}	232
6.5. Пример постановки сложной задачи в области ^{13}C -ЯМР и ее блестящего экспериментального решения	236
6.6. Пример решения структурной задачи	239
ЛЕКЦИЯ 7. ДИНАМИЧЕСКИЙ ЯМР	243
7.1. Разрешающая способность физического метода по времени	243
7.2. Двухпозиционный обмен	246
7.3. Заторможенное внутреннее вращение вокруг частично двойных связей	250
7.4. Конформационные равновесия в замещенных циклогексанах	253
7.5. Межмолекулярный протонный обмен в спиртах	255
7.6. Стереохимически нежесткие, или флуктуирующие молекулы	259
7.6.1. [18]-Аннулен	259
7.6.2. Бульвален	264
7.6.3. Аренииевые ионы	272
7.6.4. Металлотропия элементоорганических производных циклопентадиена	275
Заключительные замечания	283
Об авторе предисловия	286