

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие переводчиков . . . . .	5
Предисловие автора . . . . .	8
К английскому изданию . . . . .	8
К русскому изданию . . . . .	9
Введение . . . . .	10
Единицы измерения . . . . .	15
<b>ГЛАВА I. Физические основы экспериментов по ядерному магнитному резонансу. Часть I</b> . . . . .	17
1. Квантовомеханическая модель изолированного протона . . . . .	17
2. Экспериментальное подтверждение квантования углового момента и уравнения резонанса . . . . .	20
3. Эксперимент по ядерному магнитному резонансу в конденсированной среде и принципы устройства спектрометра ЯМР . . . . .	22
4. Магнитные свойства других ядер . . . . .	25
Литература . . . . .	28
<b>ГЛАВА II. Спектры протонного магнитного резонанса органических молекул</b> . . . . .	29
1. Химический сдвиг . . . . .	29
1.1. Единицы измерения химического сдвига . . . . .	32
1.2. Интегрирование резонансного сигнала . . . . .	35
1.3. Зависимость резонансной частоты от структуры. Общий обзор . . . . .	37
2. Спин-спиновое взаимодействие . . . . .	41
2.1. Общие замечания . . . . .	41
2.2. Простые правила интерпретации сверхтонкой структуры в спектрах . . . . .	48
2.3. Пределы применимости простых правил расщепления . . . . .	53
2.4. Зависимость спин-спинового взаимодействия от структуры. Общий обзор . . . . .	58
Литература . . . . .	62
<b>ГЛАВА III. Экспериментальные аспекты спектроскопии ядерного магнитного резонанса</b> . . . . .	63
1. Приготовление образца и ампулы . . . . .	63
2. Внутренние и внешние стандарты. Влияние растворителя . . . . .	66
3. Настройка спектрометра . . . . .	69
4. Повышение чувствительности . . . . .	73
5. Измерение спектров при различных температурах . . . . .	75
Литература . . . . .	77
<b>ГЛАВА IV. Связь химического сдвига и констант спин-спинового взаимодействия со строением молекул</b> . . . . .	79
1. Факторы, определяющие протонные химические сдвиги . . . . .	79
1.1. Влияние электронной плотности на протоне . . . . .	80

1.2. Влияние электронной плотности на соседних атомах углерода . . . . .	80
1.3. Влияние индуцированных магнитных моментов соседних атомов и групп . . . . .	86
1.4. Эффект кольцевого тока в циклических сопряженных π-системах . . . . .	93
1.5. Магнитная анизотропия циклопропанового кольца . . . . .	101
1.6. Эффект электрического поля полярных групп и влияние вандерваальсовых взаимодействий . . . . .	103
1.7. Химические сдвиги под влиянием водородной связи . . . . .	105
1.8. Химические сдвиги протонов в металлоорганических соединениях . . . . .	107
1.9. Эффекты растворителя . . . . .	109
1.10. Эмпирические константы заместителей . . . . .	110
1.11. Таблицы химических сдвигов в спектрах протонного резонанса органических молекул . . . . .	114
2. Спин-спиновое взаимодействие и химическое строение . . . . .	114
2.1. Геминальные константы спин-спинового взаимодействия . . . . .	115
2.2. Вицинальная константа спин-спинового взаимодействия . . . . .	121
2.3. Дальние константы спин-спинового взаимодействия . . . . .	130
2.4. Спин-спиновое взаимодействие через пространство . . . . .	137
2.5. Таблицы констант спин-спинового взаимодействия в органических молекулах . . . . .	139
Литература . . . . .	141
<b>ТАБА V. Анализ спектров ядерного магнитного резонанса высокого разрешения . . . . .</b>	<b>142</b>
1. Номенклатура спиновых систем . . . . .	142
2. Квантовомеханический формализм . . . . .	143
2.1. Уравнение Шредингера . . . . .	144
3. Оператор Гамильттона для спектроскопии ядерного магнитного резонанса высокого разрешения . . . . .	146
4. Расчеты спектров индивидуальных спиновых систем . . . . .	148
4.1. Стационарные состояния изолированного ядра A . . . . .	148
4.2. Два ядра, не связанные спин-спиновым взаимодействием ( $J_{ij} = 0$ ). Правила отбора . . . . .	149
4.3. Два ядра, связанные спин-спиновым взаимодействием ( $J_{ij} \neq 0$ ) . . . . .	153
4.4. Система AB . . . . .	159
4.5. Система AX и приближение первого порядка . . . . .	162
4.6. Общие принципы анализа спектров более сложных спиновых систем . . . . .	163
5. Расчет параметров $v_i$ и $J_{ij}$ и экспериментальных спектров . . . . .	168
5.1. Прямой анализ систем AB . . . . .	168
5.2. Трехспиновые системы . . . . .	170
5.3. Четырехспиновые системы . . . . .	187
5.4. ЭВМ-анализ . . . . .	202
Литература . . . . .	207
<b>ТАБА VI. Влияние молекулярной симметрии и хиральности на спектры протонного магнитного резонанса . . . . .</b>	<b>200</b>
1. Типы спектров и структурная изомерия . . . . .	200
2. Влияние хиральности на спектры ЯМР . . . . .	215
3. Анализ вырожденных спиновых систем с помощью сателлитов $^{13}\text{C}$ и H — D-замещений . . . . .	223
Литература . . . . .	226

1. Типы спектров и структурная изомерия . . . . .	200
2. Влияние хиральности на спектры ЯМР . . . . .	215
3. Анализ вырожденных спиновых систем с помощью сателлитов $^{13}\text{C}$ и H — D-замещений . . . . .	223
Литература . . . . .	226

<b>ГЛАВА VII. Физические основы эксперимента по ядерному магнитному резонансу. Часть II . . . . .</b>	<b>228</b>
1. Резонанс изолированного ядра . . . . .	228
2. Резонанс в макроскопическом образце . . . . .	231
3. Релаксационные эффекты . . . . .	235
3.1. Продольная релаксация . . . . .	236
3.2. Поперечная релаксация . . . . .	238
4. Импульсная спектроскопия . . . . .	241
4.1. Измерение $T_1$ . . . . .	242
4.2. Эксперимент «спинового эха» . . . . .	244
4.3. Импульсная спектроскопия ЯМР-ФП . . . . .	245
Литература . . . . .	251
<b>ГЛАВА VIII. Динамические эффекты в спектрах ядерного магнитного резонанса . . . . .</b>	<b>252</b>
1. Обмен протонов между положениями с различными ларморовыми частотами . . . . .	252
1.1. Количественное описание динамического ЯМР . . . . .	256
1.2. Формулы химической кинетики . . . . .	258
1.3. Приближенные решения и источники ошибок . . . . .	260
1.4. Сложные явления обмена . . . . .	263
1.5. Измерение констант скорости первого порядка методом интегрирования . . . . .	263
2. Внутренняя динамика органических молекул . . . . .	265
2.1. Заторможенное внутреннее вращение . . . . .	266
2.2. Инверсия конфигурации . . . . .	270
2.3. Инверсия цикла . . . . .	274
2.4. Валентная тautомерия . . . . .	280
2.5. Динамические процессы в металлоорганических соединениях и карбокатионах . . . . .	286
3. Межмолекулярные обменные процессы . . . . .	294
4. Влияние ядер $^{14}\text{N}$ на резонансные сигналы протонов . . . . .	297
Литература . . . . .	299
<b>ГЛАВА IX. Специальные экспериментальные методы в спектроскопии ядерного магнитного резонанса . . . . .</b>	<b>300</b>
1. Магниты со сверхпроводящими соленоидами . . . . .	300
2. Эксперименты по двойному резонансу . . . . .	304
2.1. Спин-развязка . . . . .	304
2.2. Спин-ти克линг и селективный двойной резонанс . . . . .	311
2.3. Применение методов двойного резонанса для определения констант скоростей реакций . . . . .	316
2.4. Эффект Оверхаузера . . . . .	318
2.5. ИНДОР-спектроскопия и осцилляции Торри . . . . .	323
2.6. Гетероядерный двойной резонанс . . . . .	326
2.7. Широколосная развязка . . . . .	329
2.8. Внерезонансная развязка . . . . .	330
3. Фурье-спектроскопия ЯМР . . . . .	333
3.1. Спектрометры ЯМР-ФП. Основные принципы и правила работы . . . . .	334
3.2. Трудности, возникающие в спектроскопии ЯМР-ФП . . . . .	340
3.3. Обработка данных . . . . .	342
4. Химически индуцированная динамическая поляризация ядер . . . . .	344
4.1. Энергетическая поляризация (интегральный эффект) . . . . .	345
4.2. Энтропийная поляризация (мультиплетный эффект) . . . . .	347
4.3. Правила Каптейна . . . . .	350

5. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса парамагнитных веществ . . . . .	352
5.1. Контактное взаимодействие . . . . .	352
5.2. Псевдоконтактное взаимодействие. Сдвигающие реагенты (шифт-реагенты) . . . . .	355
6. Ядерный магнитный резонанс частично ориентированных молекул . . . . .	359
7. ЯМР в твердом теле . . . . .	364
8. ЯМР-интроскопия . . . . .	367
Литература . . . . .	370
<b>ГЛАВА X. Ядерный магнитный резонанс фтора-19 и углерода-13 . . . . .</b>	<b>372</b>
1. Спектроскопия ЯМР $^{19}\text{F}$ . . . . .	373
1.1. Химические сдвиги . . . . .	381
1.2. Константы спин-спинового взаимодействия $^{19}\text{F}$ , $^{19}\text{F}$ и $^1\text{H}$ , $^{19}\text{F}$ . . . . .	
2. Спектроскопия ЯМР $^{13}\text{C}$ . . . . .	385
2.1. Экспериментальные аспекты спектроскопии ЯМР $^{13}\text{C}$ . . . . .	390
2.2. Химические сдвиги . . . . .	396
2.3. Спин-спиновое взаимодействие ядер углерода-13 . . . . .	407
2.4. Скорости спин-решеточной релаксации ядер $^{13}\text{C}$ . . . . .	410
Литература . . . . .	412
<b>ГЛАВА XI. Приложение . . . . .</b>	<b>415</b>
1. «Эффекты кольцевых токов» в бензоле . . . . .	415
2. Таблица химических сдвигов протонов и констант спин-спинового взаимодействия Н—Н . . . . .	415
3. Оператор Гамильтона (V.3) в полярных координатах . . . . .	423
4. Коммутирующие операторы . . . . .	423
5. Оператор $F_z$ . . . . .	424
6. Собственные функции для системы $\text{AB}_2$ . . . . .	424
7. Формулы для прямого анализа системы $\text{AA}'\text{BB}'$ . . . . .	427
8. Уравнения Блоха . . . . .	427
9. Уравнение Блоха, модифицированное для случая химического обмена . . . . .	429
10. Химические сдвиги $^{13}\text{C}$ органических соединений . . . . .	432
11. Международная система единиц (СИ) . . . . .	432
12. Стандартные определения терминов, символов, принятых обозначений и эталонов в спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) высокого разрешения . . . . .	438
Литература . . . . .	446
<b>Ответы к задачам . . . . .</b>	<b>448</b>
<b>Библиография . . . . .</b>	<b>455</b>
Список дополнительной литературы . . . . .	458
Предметный указатель . . . . .	465