

Teorie chemických posunů v Jaderné Magnetické Resonanci

Česká review z roku 1966; Obsahuje 209 citací

Stanislav Sýkora, Danica Doskočilová

Theory of Chemical Shifts in Nuclear Magnetic Resonance
a Czech-language review of 1966; Contains 209 references

Web link:

www.ebyte.it/library/docs/nmr07/NMR_ChemShifts_1966cz.html

For other papers by Stan Sykora, see www.ebyte.it

TEORIE CHEMICKÝCH POSUNŮ V JADERNÉ MAGNETICKÉ RESONANCI

STANISLAV SÝKORA a DANICA DOSKOČILOVÁ

Ústav makromolekulární chemie ČSAV, Praha

1. Úvod

Jádro s nenulovým spinem a magnetickým momentem může v magnetickém poli existovat v několika stavech, lišících se energií. Mezi těmito stavy může docházet k rezonančním přechodům při frekvenci

$$\omega = \gamma H, \quad (1)$$

kde H je intenzita magnetického pole a γ je konstanta.

Vzhledem k existenci indukovaných proudů v elektronovém obalu atomu nebo molekuly se lokální magnetické pole v místě jádra H liší od vnějšího magnetického pole H_0 a je dáno vztahem

$$H = H_0(1 - \sigma), \quad (2)$$

kde σ je bezrozměrné číslo* nazývané *stínicí konstanta*. Rozdíl stínících konstant dvou různých protonů se nazývá *chemickým posunem* δ_{ij} a pro protony se obvykle vyjadřuje v jednotkách 10^{-6} (ppm), takže

$$\delta_{ij} = \sigma_i - \sigma_j = 10^6 \cdot \frac{H_i - H_j}{H_0} \text{ ppm}. \quad (3)$$

Tvar spekter NMR je zpravidla komplikován vzájemnou interakcí jader a experimentální hodnoty chemických posunů lze obvykle získat pouze na základě podrobné analýsy. Princip analýsy přehledně zpracoval Corio¹. Stínicí konstanty jsou experimentálně dostupné pouze prostřednictvím chemických posunů, a můžeme proto stanovit jen jejich rozdíly. Odtud vzniká problém stanovení spolehlivého referenčního bodu pro jejich standardisaci. V organické chemii se jako referenčního standardu nejčastěji používá tetramethylsilanu, který zavedl Tiers².

* Přesně vzato je stínicí konstanta tensor. V podmínkách jaderné magnetické resonance (NMR) vysokého rozlišení (tj. rychlého pohybu molekul) je však důležitá jen střední hodnota stínění přes všechny orientace molekuly, rovná třetině prvního invariantu tensoru stínění

$$\sigma = \frac{1}{3}(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}).$$

Úkolem této práce je podat přehled o faktorech ovlivňujících chemické posuny. Důraz je kladen na protonovou resonanci vysokého rozlišení v kapalinách. Ostatním jádrům je věnována pozornost jen tehdy, pokud lze na nich dokumentovat obecně platné závislosti.

2. Intramolekulární efekty

Stínící konstanty jsou závislé jednak na struktuře vlastní molekuly, jednak na prostředí. Vliv prostředí je oproti vlivu struktury molekuly poměrně malý a experimentálně jej lze částečně eliminovat volbou vhodných experimentálních podmínek³. Z toho důvodu je výhodné zabývat se napřed samotnými intramolekulárními efekty.

2.1. Obecné metody výpočtu stínících konstant

2.1.1. Stínící konstanty atomů a iontů

Pro stínící konstanty atomů odvodil Lamb⁴ vzorec

$$\sigma = (e^2/3mc^2) \overline{(1/r)}, \quad (4)$$

kde r je vzdálenost elektronu od jádra a pruh nad $(1/r)$ značí kvantově mechanický průměr přes celý prostor a všechny elektrony:

$$\overline{(1/r)} = \sum_i \langle \psi | \frac{1}{r_i} | \psi \rangle. \quad (5)$$

K určení střední hodnoty $(1/r)$ použil Lamb Fermiho-Thomasova modelu atomu a dostal přibližný vzorec

$$\sigma = 0,319 \cdot 10^{-4} Z^{3/2}, \quad (6)$$

platný jen pro těžší atomy. Odtud je vidět výrazná závislost stínících konstant na atomovém čísle Z . Přesnější výpočty stínících konstant v neutrálních atomech provedl Dickinson⁵ pomocí Hartree-Fokových vlnových funkcí. Z této práce je též patrná souvislost stínících konstant s Pascalovými konstantami^{6,7}. Stínící konstanty pro H^- , He, Li^+ , Li, Be^{++} , Be^+ a Be nověji počítali Ormand a Matsen⁸ a Ellison⁹.

2.1.2. Stínící konstanty protonů v izolovaných molekulách

2.1.2.1. Poruchové metody

Prvý výpočet chemických posunů v molekulách provedl Ramsey¹⁰ na základě teorie poruch. Stejně jako autoři všech následujících prací (s výjimkou prací o isotropních chemických posunech v paramagnetických látkách) vyšel z těchto předpokladů:

a) Molekula je za nepřítomnosti magnetického pole v základním stavu s nulovým úhrnným elektronovým spinem i orbitálním momentem.

b) Všechna jádra kromě vyšetřovaného mají nulový magnetický moment (zanedbání vzájemné interakce mezi jádry).

c) Uvažované jádro má magnetický moment $\bar{\mu}$ orientovaný ve směru magnetického pole \bar{H} .

Hamiltonián tohoto systému lze po elementární úpravě a zanedbání členů kvadratických v H (porucha) psát ve tvaru

$$K = K_0 + \bar{\mu} \cdot \bar{K}_1 + \bar{H} \cdot \bar{K}_2 + \bar{\mu} \cdot \bar{H} K_3, \quad (7)$$

kde $K_0 = -(\hbar^2/2m) \sum_k + V$ (Hamiltonián neporušeného systému),

$$\bar{K}_1 = \frac{e}{mc} \sum_k \bar{m}_k / r_k^3, \quad \bar{K}_2 = \frac{e}{2mc} \sum_k \bar{m}_k, \quad K_3 = \frac{e^2}{2mc^2} \sum_k (x_k^2 + y_k^2) / r_k^3. \quad (7a)$$

Aplikací poruchové teorie na takovýto systém získal Ramsey výraz pro energii ve tvaru rozvoje podle proměnných $\bar{\mu}$ a \bar{H} . Stínící konstanta je potom rovna koeficientu při členu $(\bar{\mu} \cdot \bar{H})$. Výsledkem byl vzorec

$$\begin{aligned} \sigma &= (e^2/3mc^2) \langle 0 | \sum_k 1/r_k | 0 \rangle - Av_\lambda \sigma_{p,\lambda}, \\ \sigma_{p,\lambda} &= 2 \sum'_{n,\lambda'} (E_n - E_0)^{-1} \left\{ \langle 0\lambda | \sum_k m_{zk} | n\lambda' \rangle \langle n\lambda' | \sum_k \frac{m_{zk}}{r_k^3} | 0\lambda \rangle + \right. \\ &\quad \left. + \langle 0\lambda | \sum_k m_{zk} / r_k^3 | n\lambda' \rangle \langle n\lambda' | \sum_k m_{zk} | 0\lambda \rangle \right\}, \quad (8) \end{aligned}$$

kde m_{zk} je operátor průmětu momentu hybnosti k -tého elektronu do směru osy Z (směr intenzity magnetického pole), $|0\lambda\rangle$ je vlnová funkce molekuly v základním stavu s energií E_0 , $|n\lambda\rangle$ je vlnová funkce n -tého excitovaného stavu s energií E_n a Av_λ značí průměr přes všechny orientace (λ).

Největší nevýhodou tohoto vzorce z hlediska praktického použití je, že obsahuje vlnové funkce a energie všech excitovaných stavů molekuly (včetně kontinua). Ramsey se pokusil o odstranění této překážky zavedením průměrné excitační energie ΔE a po prostém maticovém sčítání dostal:

$$\sigma = (e^2/3mc^2) \langle 0 | \sum_k 1/r_k | 0 \rangle - (4/3 \Delta E) \langle 0 | \sum_{j,k} (\bar{m}_k \cdot \bar{m}_j / r_k^3) | 0 \rangle, \quad (9)$$

kde \bar{m}_k je úhrnný moment hybnosti k -tého elektronu.

Vzorce (8) a (9) obsahují dva členy. První, shodný s Lambovým⁴ výrazem pro

atomy bývá nazýván diamagnetickým členem σ_d , kdežto druhý paramagnetickou částí σ_p stínící konstanty. Je tedy

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p. \quad (10)$$

Ramsey¹⁰ odhadl hodnotu σ_p pro molekulu vodíku použitím konstanty spin-rotací interakce, známé z metody molekulárních paprsků a dostal $\sigma_p(H_2) = -0,56 \cdot 10^{-5}$. Hodnotu σ_d odhadl Anderson¹¹ na $3,24 \cdot 10^{-5}$. Je tedy paramagnetický člen srovnatelný s diamagnetickým a u některých jader může převládnout¹², takže stínící konstanta je pak záporná.

Saika a Slichter¹³ ukázali, že je výhodné rozdělit stínící konstantu na tři části

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_n, \quad (11)$$

kde σ_1 je rovno diamagnetické stínící konstantě pro daný atom, σ_2 je paramagnetický příspěvek od nejbližšího okolí atomu a σ_n je příspěvek od indukovaných proudů v ostatních atomech. Pro těžší atomy je příspěvek vnějších elektronů ke stínící konstantě nepatrný, takže σ_1 lze pro daný atom považovat za konstantu bez ohledu na způsob vazby v molekul. Paramagnetická část stínění obecně klesá s třetí mocninou vzdálenosti elektronu od jádra. Proto ve většině případů je σ_n malé a změny v σ_n nejsou významné. Hlavní člen, způsobující rozdíly ve stínících konstantách je tedy paramagnetický příspěvek nejbližšího okolí atomu σ_2 , který lze aproximovat výrazem¹³

$$\sigma_2 = -(eh/mc)^2 \overline{(1/r^3)} (1 - i)/\Delta E, \quad (12)$$

kde i značí iontový charakter vazby a ΔE je energie excitace molekuly ze singletního do tripletního stavu.

Na protony však tento postup není aplikovatelný, protože změny v σ_1 a σ_n jsou řádově stejné jako změny v σ_2 .

Protože jak chemické posuny, tak i magnetická susceptibilita látek mají svůj původ v indukovaných molekulárních proudech a liší se jen tím, díváme-li se na magnetické vlastnosti látky z mikro- nebo makrohlediska, lze očekávat značnou souvislost mezi teoriemi obou jevů. Tak již Ramseyovy vzorce (8) a (9) jsou formou i obsahem velmi podobné vzorcům pro magnetickou susceptibilitu látek¹⁴. Práci, navazující přímo na starší Londonovu¹⁵ teorii magnetické susceptibility, publikoval Pople¹⁶. Teorie vychází z vlnových funkcí LCAO-MO s tím, že podle Londona jednotlivé atomové orbity $\Phi_{s\mu}$ (latinské indexy označují atom, řecké orbit) jsou nahrazeny orbity

$$\chi_{s\mu} = \Phi_{s\mu} \cdot \exp[-2i(e/hc) \bar{A}(s) \cdot \bar{r}], \quad (13)$$

kde $\bar{A}(s)$ značí vektorový potenciál na jádře atomu s . Výsledek se opět rozpadá na dva členy. Diamagnetický člen je dán cirkulací elektronů na jednotlivých atomech

s Larmorovou frekvencí $eH/2mc$, paramagnetický je dán poměrně složitým výrazem, obsahujícím integrály typu

$$\int \Phi_{s\mu} Q_s \Phi_{sv}^* d\tau; \int \Phi_{s\mu} Q_s \Phi_{sv}^* \Phi_{sv} Q_s \Phi_{s\mu}^* d\tau; \quad Q_s = (\bar{r} - \bar{r}_s) \times \nabla, \quad (14)$$

a jisté funkce koeficientů v molekulárních orbitech. Tyto výrazy lze v jednotlivých případech značně zjednodušit. Autor použil teorie na acetylen a na hydridy typu XH_n s dosti dobrým výsledkem.

V další práci rozvíjí Pople¹⁷ těsnou souvislost mezi svou teorií a prací Saiky a Slichtera¹³, jejich úvahy však rozšiřuje i na protony. Konstantu σ_1 v rovnici (11) aproximuje výrazem

$$\sigma_1 = -17,8\lambda \text{ (ppm)}, \quad (15)$$

je-li hustota elektronů na daném protonu dána vztahem $\rho = \lambda\psi_{1s}^2$. Konstanta σ_1 tudíž souvisí s iontovým charakterem vazby X—H. Konstantu σ_2 odvozuje z představy lokalizovaných dipólů na sousedních atomech a σ_n uvažuje jen u aromatických sloučenin (viz dále). Pomocí různých vlnových funkcí počítal stínící konstanty pro protony v molekulách HF, H₂O a NH₃.

Přes jisté úspěchy jsou dosud zmíněné teorie příliš složité pro praktické použití. Ito¹⁸ navrhl zjednodušení Ramseyova vztahu (8) použitím identity

$$\langle n | \hat{c} / \partial \alpha | 0 \rangle = -m(2\pi/\hbar)^2 (E_n - E_0) \langle n | \alpha | 0 \rangle, \quad (16)$$

$\alpha = x, y, z$ a dvojným nahrazením rozdílu $(E_n - E_0)$ průměrnou excitační energií ΔE . Odtud

$$\sigma = (e^2/3mc^2) \sum_k \left\{ \langle 0 | \frac{1}{r_k} | 0 \rangle - \sum_{\alpha_k = x_k, y_k, z_k} \langle 0 | \frac{\alpha_k}{r_k^3} | 0 \rangle \langle 0 | \alpha_k | 0 \rangle \right\}. \quad (17)$$

Pro vodík dává tato rovnice stejný výsledek, jaký získal Ramsey. Ito také počítal příspěvek indukovaných proudů ve vzdálených atomech ke stínící konstantě. Pro Slaterův orbit se středem ve vzdálenosti R od vyšetřovaného atomu dostal:

$$\sigma = (e^2/2mc^2) (1/\xi^4 R^5) \cdot [A_0 + A_2(\xi R)^2 + e^{-2\xi R} \{a_0 + a_1(\xi R) + \dots + a_n(\xi R)^n\}], \quad (18)$$

kde ξ je poměr efektivního náboje k efektivnímu kvantovému číslu orbitu. Autor uvádí tabulku koeficientů $A_0, A_2, a_0, a_1, \dots, a_n$. Nověji provedl podobný výpočet Musher¹⁹.

Výpočty chemických posunů na základě teorie Saiky a Slichtera¹³ se zabývali Karplus a Das²⁰ a v poslední době Jameson a Gutowsky²¹. Postup je v obou př-

padech stejný, pouze s tím rozdílem, že Jameson a Gutowsky uvažují i podíl d -orbitů na tvorbě vazby. Vycházejíce z vlnové funkce $\psi_a = a_x p_x + a_y p_y + a_z p_z + a_{z^2} d_{z^2} + \dots + s$ -orbitu dostali pro σ_2 výsledek:

$$\sigma_2 = -(2e^2 h^2 / 3mc^2 \Delta E) \{ (\overline{1/r^3})_p f_1(p_{\mu\nu}) + (\overline{1/r^3})_d f_2(p_{\mu\nu}) \}, \quad (19)$$

kde $p_{\mu\nu} = \sum_n a_\mu a_\nu^*$ jsou maticové elementy řádu vazby, index (p) , (d) označujíc odpovídající atomový orbit a f_1, f_2 jsou algebraické funkce v proměnných $p_{\mu\nu}$. Prvý člen v rovnici (19) se shoduje s výsledkem Karpluse a Dase²⁰. Autoři použili též VB-aproximaci s obdobným výsledkem, jen funkce f_1, f_2 byly nahrazeny funkcemi f'_1, f'_2 , závislými na normovacích koeficientech vazebních orbitů, iontovém charakteru vazby a koeficientech u atomových orbitů ve vazebních orbitech. Dále je v práci diskutována závislost $(\overline{1/r^3})_{p,d}$ na atomovém čísle.

McLachlan²² diskutoval oprávněnost aproximace rozdílu $(E_n - E_0)$ průměrnou energií excitace ΔE . Jsou-li \bar{A} a \bar{B} matice operátorů, pak vztah

$$\sum_n \frac{\bar{A}_{0n} \bar{B}_{n0}}{E_n - E_0} = (1/\Delta E) \{ (\overline{AB})_{00} - \bar{A}_{00} \bar{B}_{00} \}, \quad (20)$$

jehož je použito při přechodu od rovnice (8) k rovnici (9), je (i jako pouhé přiblížení) přípustný jen tehdy, mají-li členy $(\bar{A}_{0n} \bar{B}_{n0})$ stejná znaménka pro všechna n , což nemusí být vždy splněno a předběžný důkaz obvykle není možný.

Poruchové metody mají v případě protonové resonance ještě jednu slabinu. Protože členy druhého řádu (σ_p) jsou zhruba stejně velké jako členy prvního řádu (σ_d), nelze očekávat, že další členy (jejichž zavedení je neúnosné) by byly zanedbatelné. Otázka přesnosti i samotné konvergence tak zůstává otevřena. Kromě toho v některých molekulách může být excitační energie tak malá, že korekce druhého řádu co do velikosti vzroste natolik, že poruchovou teorii už nelze aplikovat (např. práce Holmese, Stewarta a MacKenzieho²³ o nitrosylfluoridu).

2.1.2.2. Variační metody

Variační metody tvoří druhou velkou skupinu metod výpočtu stínících konstant. Základy použití variačních metod k řešení tohoto problému byly také položeny již při variačních výpočtech magnetických susceptibilit, a to pracemi Tillieua²⁴ a Guye a Tillieua²⁵, v nichž bylo použito vlnových funkcí tvaru

$$\Psi = \Psi_0 (1 + \bar{K}' \cdot \bar{g}), \quad (21)$$

\bar{K}' je zde poruchová část hamiltoniánu a \bar{g} je hledaná funkce, minimalisující energii systému. Řešení vede k Eulerovým rovnicím, přičemž lze ukázat, že \bar{g} musí být ryze imaginární.

Této metody použili poprvé k výpočtu stínících konstant Hornig a Hirschfelder²⁶. Použitím vlnové funkce tvaru

$$\Psi = \Psi_0[1 + \alpha\bar{\mu} \cdot \bar{K}_1 + \beta(\bar{H} \cdot \bar{K}_2 + \bar{\mu} \cdot \bar{H}\bar{K}_3)], \quad (22)$$

kde α a β jsou parametry, dostaneme pro stínící konstantu

$$\sigma = (e^2/3mc^2) \sum_j \left\langle 0 \left| \frac{1}{r_j} \right| 0 \right\rangle + (2e^2/mc^2h^2) Av_\lambda \frac{\left\langle 0\lambda \left| \sum_{i,j} \frac{m_{zi}m_{zj}}{r_i^3} \right| 0\lambda \right\rangle^2}{\left\langle 0\lambda \left| \sum_{i,j} m_{zi} \frac{r_j m_{zj} \nabla_j}{r_j^5} \right| 0\lambda \right\rangle}. \quad (23)$$

Variační metoda tedy opět vede k rozkladu stínící konstanty na dva členy. Prvý se zcela shoduje s diamagnetickým členem σ_d z poruchové metody a druhý tedy odpovídá členu paramagnetickému.

Variační teorii dále rozšířil Stephen²⁷, který podrobně uvažuje též vliv změny počátku souřadnic na výpočet. Předchozí metody [kromě těch, které jsou založeny na Londonových atomových orbitách – rovnice (13)] nejsou vůči změně počátku invariantní²⁸, což je v podstatě důsledek závislosti vektorového potenciálu $\bar{A} = (1/2)(\bar{H} \times \bar{r})$ v hamiltoniánu molekuly na volbě počátku souřadnic. Kdybychom však používali přesných vlnových funkcí a prováděli úplné řešení variačního nebo poruchového problému, byly by výsledné stínící konstanty nutně nezávislé na volbě počátku souřadnic. Vzhledem k prováděným aproximacím tomu tak není. Navíc změna počátku způsobuje relativní změny diamagnetické a paramagnetické části stínící konstanty, takže hodnoty σ_d a σ_p mají význam jen pro danou matematickou metodu a nejsou fyzikálními invarianty. Jak ukázal Bersohn²⁹, vhodnou volbou počátku lze prakticky celý paramagnetický člen převést do členu diamagnetického. Naopak podle Snydera a Parra³⁰ lze volbou počátku dosáhnout toho, že příspěvek excitovaných stavů je srovnatelný s příspěvkem základního stavu. Značnou částí se pak na jeho velikosti podílí i kontinuum.

Protože při přibližném řešení je i energie systému závislá na volbě počátku, považoval jej Stephen²⁷ za variační parametr. Pro vodík dostal minimální energii, byl-li počátek totožný s těžištěm náboje v molekule. Vlnové funkce, používané Stephenem, byly tvaru

$$\Psi = \Psi_0(1 + \bar{\mu} \cdot \bar{f} + \bar{H} \cdot \bar{g}), \quad (24)$$

kde \bar{f} , \bar{g} jsou ryze imaginární vektorové funkce. Variační problém poskytuje pro tyto funkce diferenciální rovnice, které je nutno řešit. V praxi se však \bar{f} a \bar{g} aproximují funkcemi velmi jednoduchého tvaru.

Stephen se též pokusil i o aplikaci variačního postupu přímo na metody LCAO-MO a VB. V obou případech jsou variační funkce \bar{f} a \bar{g} a následkem toho i stínící kon-

stanty součtem příspěvků jednotlivých molekulových orbitů. Pro axiálně symetrickou vazbu X—H uvažoval (po využití symetrie) variační funkce

$$\begin{aligned} f_x &= i(a_1y + b_1yz), \quad f_y = f_z = 0, \\ g_x &= i(a_2y + b_2yz), \quad g_y = g_z = 0, \end{aligned} \quad (25)$$

kterých použil k výpočtu stínících konstant pro vodík, methan, ethylen a acetylen.

Fixmann³¹ pokračoval v práci Stephcnově. Místo funkcí (25) použil obecnějších funkcí

$$f = i\bar{a} \cdot (\bar{r} - \bar{R}) \quad g = i\bar{b} \cdot (\bar{r} - \bar{R}), \quad (26)$$

kde \bar{a} , \bar{b} jsou vektory, které je třeba určit a \bar{R} je průvodič těžiště náboje. Odtud dostal pro stínící konstantu

$$\sigma = \sum_k \sigma_k = (\alpha^2/3) \sum_k \langle \psi_k | (r^2 - \bar{R} \cdot \bar{r}) / r^3 | \psi_k \rangle. \quad (27)$$

McGarvey³² s úspěchem použil Hornigova a Hirschfelderova²⁶ postupu k výpočtu stínění ve vodíkové molekule a v jednoduchých hydridech šesté a sedmé grupy periodického systému. Zjistil, že stínící konstanty protonů závisí na iontovém charakteru vazby, délce vazby a počtu elektronů na sousedním atomu. Mimo jiné též ukázal těsnou souvislost mezi variační a poruchovou teorií, zvláště mezi vzorci (9) a (23).

Karplus³³ navrhl poněkud jiný postup, který je vlastně kombinací poruchové a variační metody. Ze vzorce (8) Ramseyovy teorie přejal beze změny první člen (diamagnetický), který nepůsobí při výpočtu větších těžkostí. Korekci druhého řádu lze psát jako $\langle 0 | P_2 | 0 \rangle$, kde P_2 je poruchový operátor druhého řádu. Karplus používá výrazu $P_2 = (K' - \Delta E^1) \phi$, přičemž ϕ je funkce, vyhovující rovnici

$$(E_0 - K_0) \phi \psi_0 = (K' - \Delta E^1) \psi_0. \quad (28)$$

K_0 a E_0 jsou neporušený hamiltonián a energie molekuly za nepřítomnosti magnetického pole, K' je poruchový člen v hamiltoniánu a ΔE^1 korekce prvního řádu pro energii, tj. $\Delta E^1 = \langle 0 | K' | 0 \rangle$.

Dosud uvedené teorie byly zcela obecné. Než přejdeme dále, pokusme se udělat si představu o jejich účinnosti. Téměř všechny metody byly „ověřovány“ na molekule vodíku. Výsledky těchto výpočtů jsou uvedeny v tabulce I. Zhodnocením údajů z této tabulky dostaneme pravděpodobnou hodnotu stínící konstanty v H_2 , rovnou $\sigma(H_2) = (2,70 \pm 0,05) \cdot 10^{-5}$, která může mít význam pro normalisaci absolutní škály stínících konstant. Její nepřesnost je však pro tyto účely stále ještě příliš velká.

Výsledky obecných metod lze ukázat též na některých jednoduchých hydridech (tab. II). Jednoduchost molekul a jejich vysoká symetrie dovolují v tomto případě použití těchto metod v nepříliš zjednodušené formě.

Tabulka I

Stínící konstanty v molekule vodíku H₂

Autor	Poznámka	$-S_p \cdot 10^5$	$S_d \cdot 10^5$	$S \cdot 10^5$
Anderson ¹¹	Nordsieckova vlnová funkce	—	3,24	—
Ramsey ¹⁰	Semiempiricky	0,56	3,24	2,68
Newell ³⁴	Poruchově s vlastní vlnovou funkcí	0,55	3,21	2,66
Hylleraas, Skavlem ³⁵	Velmi jednoduchá vlnová funkce	0,217	3,165	2,948
Ishiguro, Koide ³⁶	a) Variačně se sedmiparametrovou	—	—	2,756
	b) vlnovou funkcí. a) H ₂ , b) D ₂	—	—	2,763
Das, Behrson ³⁷	a) Variačně podle ²⁶ s $-g_y = ia \cdot xz$	0,49	3,24	2,75
	b) Vlnová funkce: a) Coulsonova,	0,52	3,24	2,72
	c) b) Waughova, c) Weinbaumova	0,53	3,24	2,71
McGarvey ³²	a) Variačně. Vlnová funkce: Wangova	0,17	2,91	2,74
	b) jednoduchá MO-aproximace	0,13	2,83	2,70
	c) Heitler-Londonova	0,15	2,78	2,63
Ito ¹⁸	a) Poruchově	0,55	3,22	2,67
	b) Osa molekuly orientována paralelně k poli	0,00	2,88	2,88
	c) Osa molekuly orientována kolmo k poli	0,83	3,39	2,56
Hameka ²⁸	Variačně, ale velmi přibližně	—	—	3,225
Ghosh, Sinha ³⁸	Variačně s vhodnou volbou počátku	0,04	2,72	2,68
Kern, Lipscomb ⁴⁰	Poruchově. Vlnová funkce:			
	a) Coulson b) Weinbaum	0,35 0,37	3,23 3,23	2,88 2,86
Ramsey ³⁹	Experimentálně	$0,59 \pm 0,3$	$3,21 \pm 0,4$	$2,62 \pm 0,7$

2.2. Odvozené korelace

Význam obecných teorií chemických posunů nespočívá ovšem v numerických výpočtech stínících konstant, nýbrž v tom, že poskytují základ pro odvozování prakticky užitečných korelací.

Všechny obecné metody výpočtu stínících konstant vycházejí z vlnové funkce molekuly. Vlnovou funkci lze aproximovat buďto metodou LCAO-MO nebo VB. V obou případech se vychází z atomových orbitů takže stínící konstanty budou především závislé na atomovém čísle a na tvaru valenčních orbitů atomu. Koeficienty u atomových orbitů LCAO-MO a v aproximaci VB se liší. Na těchto koeficientech

Tabulka 11

Stínící konstanty protonů v jednoduchých hydridech

Autor	Molekula	Metoda	$S \cdot 10^5$ calc.	$S \cdot 10^5$ exp.
Stephen ²⁷	CH ₄	Variačně	3,46	2,75–2,92
	C ₂ H ₂	Variačně	3,72	2,57
	C ₂ H ₄	Variačně	3,50	2,86
McGarvey ³²	FH	Variačně	0,99	2,31
	ClH	Variačně	3,05	3,11
	BrH	Variačně	3,66	3,44
	HJ	Variačně	4,00	4,23
	H ₂ O	Variačně	1,77	2,70
	H ₂ S	Variačně	3,59	3,06
	H ₂ Se	Variačně	3,94	3,38
Kern, Lipscomb ⁴⁰	FH	Poruchově	2,34	3,13
		Variačně	2,71	—
	LiH	Poruchově	2,45	—
		Variačně	3,06	—

závisí takové vlastnosti vazeb, které jsou v bezprostředním vztahu k chemickému chování a ke struktuře molekuly, jako je iontový charakter vazby, hybridisace na daném atomu, řád vazby, volná valence na atomu a nepřímo i délka vazby, dipól-moment, disociační energie⁴¹, charakteristická frekvence vazby⁴² a vazební úhly⁴³. Lze tedy očekávat korelace stínících konstant s těmito veličinami. Na druhé straně jsou koeficienty v molekulových orbitalech ovlivněny vzdálenějšími skupinami, a to jednak působením přes vazby (elektronegativita; indukční a induktomerní efekt), jednak přímým působením (dispersní interakce, elektrické pole dipólů, magnetická anisotropie). Vzhledem k výlučnosti charakteru vazby v konjugovaných molekulách, tvoří tyto molekuly zvláštní kapitolu i při studiu stínících konstant.

2.2.1. Závislost stínících konstant na parametrech vazeb

První podrobnější úvahy o těchto závislostech pocházejí od Saiky a Slichtera¹³, kteří uvažují lineární závislost příspěvku σ_2 ke stínící konstantě na iontovém charakteru vazby fluoru [rovnice (12)]. Muller, Lauterbur a Goldenson⁴⁴ na základě rovnice (12) odvodili závislost stínících konstant fosforu ve sloučeninách typu PY₃ na vazebním úhlu Y—P—Y a na elektronegativitách X_P , X_Y :

$$\sigma = a - bD \quad D = |\beta^2(1 - \varepsilon)|, \quad a, b \text{ jsou konstanty} \quad (29)$$

$$\beta^2 = 3 \cos \theta / (1 - \cos \theta) \quad |\varepsilon| = 0,16|X_P - X_Y| + 0,035|X_P - X_Y|^2.$$

Parks⁴⁵ (viz též⁴⁶) tuto teorii zpřesnil na tvar:

$$D' = \left(\frac{3}{4} - \beta^2\right) \beta^2 (1 - \epsilon) \quad \sigma = -230 + (29,0 \cdot 10^3 \cdot e^{-46,0D'}) . \quad (30)$$

Studiem vazby C—H pomocí variační metody se zabýval už Stephen²⁷, který počítal stínící konstanty protonů pro tetrahedrální, trigonální a digonální hybridisaci uhlíku. O Popleho^{16,17} práci jsme se již zmínili na str. 1012. Stínící konstanty jsou v těchto teoriích přímo funkcí řádů vazeb. Bohužel jsou tyto metody pro praktické použití příliš složité. V práci¹⁷ zdůrazňuje Pople opět vliv iontového charakteru vazby, který považuje za dominantní pro jádra jiná než proton. U protonů se uplatňují i další vlivy, takže korelace s iontovým charakterem není vždy zřejmá. McGarvey³² odvodil teoreticky závislost stínících konstant v jednoduchých hydridech na iontovém charakteru vazby, délce vazby a na počtu elektronů na sousedním atomu. Na rozdíl od těchto prací, zdůrazňujících spíše polaritu vazby, došel Orgel⁴⁷ k uspokojivému souhlasu se spektry kovů B podskupin periodického systému pouze úvahami o hybridisaci. Vazební orbit píše ve tvaru $\phi = \alpha\psi_s + (1 - \alpha^2)^{1/2} \psi_p$ a pro stínící konstantu dostává

$$\sigma = -(4e^2/3mc^2) \overline{(1/r)} (1 - \alpha^2)/\Delta E . \quad (31)$$

Karplus a Das²⁰ se zabývali teorií stínění fluoru ve fluorbenzenech. Došli k rovnici pro rozdíly ve stínících konstantách

$$\Delta\sigma = 777 \Delta g(F_z) - 765 \Delta i \quad [\text{ppm}] , \quad (32)$$

kde $\Delta g(F_z)$ je změna v hustotě elektronů v p_z orbitu fluoru a Δi změna v iontovém charakteru vazby C—F. Taft, Prosser a Goodman⁴⁸ pak za předpokladu úměry $g(F_z) \sim g(C_z)$ dostali lineární závislost mezi hustotou π -elektronů na uhlíku a stínící konstantou příslušného fluoru. Základem jejich úvah byl Prosserův a Goodmanův⁴⁹ vztah:

$$\Delta\sigma = \frac{488}{\Delta E} \cdot \{11,9 \Delta g(F_z) + 3,9 \Delta p(F_z C_z) + 0,1 \Delta g(C_z)\} . \quad (33)$$

kde $p(F_z C_z)$ je řád vazby C—F.

Rozsáhlou diskusí stínících konstant protonů provedl Fixmann³¹, který podobně jako Stephen²⁷ uvažoval C—H vazbu v různých stupních hybridisace na uhlíku, dále studoval různé hydridy (v závislosti na hybridisaci a iontovém charakteru). Iontový charakter určoval z dipólmomentu molekuly.

Situace v oblasti závislosti stínících konstant na parametrech vazeb se stále ještě mění, a to z několika důvodů: především je experimentálně dosti obtížné eliminovat vliv vzdálenějšího okolí atomu a dále je k dispozici mnoho parametrů, které nejsou navzájem nezávislé. Je nesnadné vybrat soustavu několika málo základních a přitom

experimentálně dostupných parametrů, které by tvořily jakýsi úplný a nezávislý systém vhodný k popisu ostatních vlastností vazby včetně stínících konstant zúčastněných atomů.

Přes tyto potíže je zřejmé, že nejbližší okolí atomů a vlastnosti jeho vazeb se podílejí na stínění značně výrazněji než ostatní vlivy. Protože okolí atomů v různých chemických skupinách je poměrně konstantní, je možno sestavit přibližné tabulky charakteristických stínících konstant pro různé funkční skupiny. Tabulky chemických posunů pro hlavní protonové skupiny, vhodné pro první orientaci při strukturální analýze organických látek shrnuli prvně Meyer, Saika a Gutowsky⁵⁰, později Chamberlain⁵¹, a uvádějí je některé monografie^{52,3}; nověji uvádějí takovéto tabulky Mohacsi⁵³ a zvláště Dietrich a Keller⁵⁴. Menší skupiny látek jsou zpracovány podrobněji v řadě prací, např. Bartze a Chamberlaina⁵⁵ (parafíny), Martina a spolupracovníků^{56,57} (polycyklické aromatické sloučeniny) a mnoha dalších.

2.2.2. Nepřímé působení sousedních skupin prostřednictvím vazeb

Do této skupiny patří především vliv substituentů v blízkosti studovaného jádra. Substituent může na chemické posuny jádra působit i několika způsoby, avšak prostřednictvím vazeb se uplatňuje především jeho elektronegativita. První práci o tomto jevu publikovali Dailey a Shoolery⁵⁸, kteří zjistili velmi dobrou lineární závislost stínící konstanty methylových protonů ve sloučeninách CH_3X a rozdílů stínících konstant $\sigma(\text{CH}_3) - \sigma(\text{CH}_2)$ v ethylderivátech $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$ na elektronegativitě E substituentu, brané podle Paulinga⁵⁹:

$$E = 0,011415 \Delta\sigma(\text{CH}_3 - \text{CH}_2) + 1,78,$$

$$E = (\sigma(\text{CH}_3\text{X}) + 151) \cdot 10^{-2}. \quad (34)$$

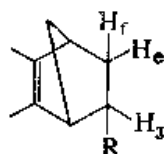
Elektronegativitu přitom udává prakticky první atom skupiny X. Bernstein a Schneider⁶⁰ vyšetřovali vliv elektronegativity heteroatomů (v tomto případě dusíku) na spektrum heteroaromatických sloučenin. Autoři předpokládají, že vliv elektronegativity převládá a přenáší se přes σ -vazby, zatímco π -efekty mají menší vliv. Bothner - By a Naar - Colin⁶¹ potvrdili souvislost stínění v methylderivátech s elektronegativitou substituentu, ale ukázali, že β -protony v ethylderivátech s elektronegativitou nekorelují. Uplatňují se zde tedy ještě další vlivy.

Korelaci stínících konstant uhlíku ^{13}C s elektronegativitou atomu X ve sloučeninách typu $(\text{CH}_3)_n\text{X}$ ukázal Lauterbur⁶². Dostal dvě přímky, z nichž na jedné leží deriváty halogenů a na druhé deriváty ostatních atomů. Autor též uvádí řadu zajímavých čistě empirických souvislostí v ^{13}C -spektrech různých látek.

Bothner - By a Naar - Colin uvažují blízkost donorových nebo akceptorových skupin za jeden ze zdrojů rozdílů ve stínění protonů v alkyhalogenidech, což je vedlo k uvažování závislosti stínění na dipólmomentu molekuly nebo vazby⁶⁴.

Korelace je pro alkyhalogenidy dosti dobrá. Banwell a Sheppard⁶⁵ změřili řadu vinylderivátů typu $X-CH=CH_2$, kde $X = F, Cl, Br, O, C$ a zjistili některé empirické korelace mezi chemickými posuny a elektronegativitou atomu X . Vliv atomu X se opět uplatňuje přes σ -vazby. Též π -elektrony mají ovšem vliv, jak lze ukázat na souvislosti stínících konstant $CH_2=$ a $CHX=$ skupin s Taftovým⁶⁶ resonančním charakterem.

Spiesecke a Schneider⁶⁷ zjistili dobrou korelaci mezi stínící konstantou ^{13}C a elektronegativitou skupiny na tento uhlík vázané v monosubstituovaných benzenech (výjimkou je skupina NO_2). Uhlíky v polohách *ortho*, *meta*, *para* s elektronegativitou nesouvisí. Titiž autoři se zabývali vlivem elektronegativity na chemické posuny ^{13}C a H ve sloučeninách typu CH_3X a CH_3CH_2X . Závislost stínících konstant na elektronegativitě dává v obou případech dvě přímky – jedna platí pro halogeny, druhá pro ostatní skupiny X . K vysvětlení tohoto jevu uvažují autoři vliv magnetické anisotropie substituentu. Cavanaugh a Dailey⁶⁸ potvrdili výsledky Daileyho a Shooleryho⁵⁸. Skupina NO_2 tu tvoří výjimku. Autoři se zabývali v této souvislosti též spektry propylderivátů⁶⁹. Ito, Watanabe a Kubo⁷⁰ použili s úspěchem výsledků výše uvedených prací k odhadu elektronegativity boru a dusíku v borazolových derivátech. Podobně Drake a Jolly⁷¹ odhadli elektronegativity fosforu, arsenu, germania a křemíku a ukázali, že klesají v pořadí, v němž byly jmenovány. Často studovaným typem látek (pro svou pevnou konformaci) jsou deriváty norbornenu (I):



Laszlo a Schleyer⁷² zjistili závislost rozdílu $\sigma(H_e) - \sigma(H_f)$ na elektronegativitě substituentu R .

V obdobném systému provedl rozbor vlivu elektronegativity Williamson⁷³. Pro vnitřní posun σ_i ve stínících konstantách mezi vodíky H_e a H_f (nebo H_g) našel vztah

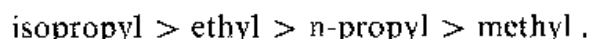
$$\sigma_i = E(88,5 - 21,9 \cos \phi) + 38,8 \cos \phi - 157,5, \quad (35)$$

kde ϕ je dihedralní úhel mezi rovinami $C-C-H_e$ a $C-C-H_f$. Za podmínek rychlé vnitřní rotace se tento výraz průměruje, takže pro ethylderiváty dostaneme Daileyho a Shooleryho rovnici (34). Vliv elektronegativity substituentu u sloučenin s tříčlennými kruhy našli Williamson a spol.⁷⁴. Měření u látek tohoto typu prováděli též Abrahams, Wiberley a Nachod⁷⁵. Z předchozího je zřejmé, že elektronegativita substituentu se uplatňuje téměř všude, a to podstatným způsobem. V některých případech⁴⁹ je korelace tak přesná, že jí lze použít ke spolehlivému určení elektronegativity substituentu, není-li ještě známa. Vztahem mezi stínící konstantou a elek-

tronegativitou substituentu je převážně podmíněna i Shooleryho^{76,3} empirická rovnice pro výpočet rezonanční frekvence protonů v substituovaných parafinech.

V případě, že substituent je přímo na konjugovaném systému, může se přirozeně uplatnit i rezonanční a indukční efekt. Tento případ bude rozebrán u substituovaných aromatických látek. V nasycených sloučeninách studovali indukční efekt Hofmann a ostatní⁷⁷ u nitroalkanů. Zjistili, že změny dosahují až ke čtvrtému uhlíku od nitro skupiny a nelze je vysvětlit na základě elektronegativity skupiny $-\text{NO}_2$.

Zajímavá je práce Dessyho a spol.⁷⁸ o stínění rtuti ^{199}Hg v dialkylrtuťových sloučeninách. Alkyl je slabým donorem elektronů, takže zvětšení jeho velikosti by mělo způsobit vzrůst stínění. Pozorovaná posloupnost je



Převrácené pořadí u dvojice ethyl, n-propyl svědčí o vlivu hyperkonjugace skupiny CH_3 v ethylderivátu se rtutí.

2.2.3. Přímé působení vzdálených skupin

Přímým vlivem vzdálených skupin atomů se zabýval McConnell⁷⁹, který úpravami Ramseyova vzorce došel ke vztahu pro příspěvek skupiny atomů G:

$$\sigma_a^G = (\Delta\chi^G/3R^3) Av_\lambda(1 - 3\cos^2\gamma), \quad (36)$$

v němž $\Delta\chi^G$ je anisotropie magnetické susceptibility skupiny G (tj. její molární anisotropie dělená Avogadrovým číslem), R je vzdálenost daného atomu od efektivního středu skupiny G a γ je (pro osově symetrické skupiny) úhel mezi spojnici vyšetřovaného jádra se středem skupiny G a její hlavní osou magnetické polarisovatelnosti (tj. rotační osou). Av_λ značí průměr přes všechny orientace molekuly. Protože $\Delta\chi^G = \chi_{\parallel}^G - \chi_{\perp}^G$ je zřejmé, že magneticky isotropní skupiny (např. nevalenční orbity atomů) se za podmínek NMR vysokého rozlišení vůbec neuplatní. McConnell ukázal důležitost tohoto efektu v případě, že substituentem je aromatická skupina (anisotropie způsobena kruhovými proudy) nebo značně deformabilní vazba (acetyleny). U alkyhalogenidů odhadl velikost efektu na 0,1 až 0,4 ppm pro vodíky blízké k vazbě uhlík-halogen. V případě, že skupina G není osově symetrická, musíme uvažovat tensor její magnetické susceptibility, takže pak:

$$\sigma_a^G = \frac{1}{3} \cdot \text{Sp} \tilde{\sigma}_a^G \quad \tilde{\sigma}_a^G = \frac{\tilde{\chi}^G}{R^3} - 3 \frac{\tilde{\chi}^G \cdot \overline{RR}}{R^5}, \quad (37)$$

kde $\text{Sp} \tilde{\sigma}_a^G$ značí stopu tensoru $\tilde{\sigma}_a^G$.

Anisotropií vazeb v alkyhalogenidech a olefinech se dále zabývali Bothner - By a Naar - Colin^{63,64,80,81}. Pro vazbu C—C dostali⁸⁰ anisotropii $\Delta\chi^{C-C} = 3,3 \cdot 10^{-6}$

cm^3/mol . (v práci⁶⁴ uvažují anisotropii vazby jako 20% z pozorované magnetické susceptibility, výsledky však nejsou příliš dobré). Při zanedbání anisotropie vazby došli Narasimhan a Rogers⁸² za téhož předpokladu k hodnotě $\Delta\chi^{C-C} = 5,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$. (vzhledem k typografické chybě v jejich článku viz poznámku v práci⁸³) a Musher⁸³ dostal $\Delta\chi^{C-C} = 5,0 \pm 0,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$. Poslední autor provedl též rozbor obecné teorie vlivu anizotropie skupin a vazeb v molekule.

V rozporu s těmito pracemi je čistě teoretický odhad Guyův a Tillieův^{24,25} $\Delta\chi^{C-C} = 1,21 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$. Tato hodnota překvapuje hlavně proto, že magnetické susceptibility látek, vypočtené toutéž metodou, jsou ve velmi dobrém souhlase s experimentem. Nesrovnalosti mohou být způsobeny jednak zanedbáním anizotropie C—H vazby, protože z experimentálních údajů vyplývá lineární závislost mezi $\Delta\chi^{C-C}$ a $\Delta\chi^{C-H}$ ⁸², jednak současným působením elektronegativity v alkylnalogenidech a konečně i chybou v teoretické hodnotě $\Delta\chi^{C-C}$. Metoda pro výpočet makroskopické susceptibility může být totiž dosti necitlivá vůči změnám v magnetické anisotropii vazeb. Cavanaugh a Dailey⁶⁸ ukazují, že zatímco rozdíl stínících konstant α - a β -vodíků v alkylderivátech koreluje výborně s elektronegativitou (viz též⁸⁴), jejich absolutní poloha koreluje u α -vodíků špatně a u β nekoreluje vůbec. Rozdíly vysvětlují na základě anisotropie vazby C—C, ale ani zahrnutí tohoto faktoru nevede u protonů k uspokojivým výsledkům. Autoři se domnívají, že zde hraje roli změna excitační energie ΔE v těchto sloučeninách. Korelaci stínění protonů s anisotropií substituentu v ethylderivátech ukázali Reddy, Boozer a Goldstein⁸⁵. Pro protony definovali Cavanaugh a Dailey⁶⁸ tzv. efekt C—C vazby $\Delta\sigma_{C-C} = \sigma(\text{CH}_3\text{—X}) - \sigma(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X})$, který chápou jako skalární veličinu. Neikam a Dailey⁸⁶ potvrdili existenci tohoto efektu. Jeho vysvětlení na základě magnetické anisotropie C—C vazby by vedlo k hodnotě $\Delta\chi^{C-C}$ asi dvakrát větší než uvádějí Bothner - By a Naar - Colin, což se autorům nezdá pravděpodobné. Spiescecke a Schneider⁶⁷ ukazují, že stínící konstanty *ortho*-uhlíku ^{13}C v subst. benzenech jsou dány především magnetickou anisotropií substituentu na rozdíl od *meta*, *para* a přímo vázaných uhlíků.

Zajímavou metodu na empirické určení diamagnetické anizotropie publikovali Goldstein a Reddy⁸⁷. V důsledku simultánní souvislosti konstanty magnetické interakce J_{CH} mezi jádry ^{13}C a ^1H ve vazbě C—H a stínící konstanty tohoto protonu se stupněm hybridisace na uhlíku existuje lineární korelace mezi J_{CH} a stínící konstantou protonů⁸⁸. Odchyly od této korelace jsou pak způsobeny „rušivými“ vlivy, jako je anisotropie okolních skupin, vliv rozpouštědla, elektrického pole ap. Velikost odchylky je pak mírou velikosti těchto vlivů. Na základě této představy autoři určili^{87,89} anisotropii řady skupin (benzenový kruh, thiofenový kruh, allen, vazby C=C a C=N). Pro vazbu C=C jim vychází příliš velká hodnota. Jinak je metoda velmi plodná a může jí být použito i ke studiu kruhových proudů a jiných efektů.

Jisté potíže při vyšetřování vlivu anisotropie vazby může působit nejasnost polohy těžiště indukovaného magnetického dipólu vazby. Hoffmann se spolupracovníky⁷⁷ dosáhli u nitroalkanů uspokojivého souhlasu teorie s experimentem až po posunutí

těžiště elektronů vazby C—C sousedící s nitroskupinou o 0,32 Å od středu. Podobnou úvahu pro vazbu C—H provedli též Narasimhan a Rogers⁸².

Hall⁹⁰ uvažoval vliv anizotropie skupin v derivátech cukrů a došel ke kvalitativní shodě s pozorovanými spektry. Rozborem vlivu různých skupin atomů, sousedících s vyšetřovaným jádrem, v úzkém vztahu k magnetické anizotropii těchto skupin se zabýval Pople⁹¹.

Přímé působení vzdálených skupin se však neuplatňuje jen prostřednictvím jejich magnetické anizotropie. Jiným mechanismem je vliv elektrického pole na stínící konstanty. Zdroji elektrického pole jsou přitom dipólmomenty uvnitř molekuly a ionisované skupiny. Elektrické pole se uplatňuje tím, že deformuje elektronovou strukturu v okolí vyšetřovaného jádra a dále tím, že orientuje molekuly.

Marshall a Pople⁹² studovali teoreticky stínění vodíkového atomu v elektrickém poli o intenzitě \bar{E} . Dostali vzorce:

$$\begin{aligned}\sigma(H) &= (e^2/3mc^2a) \cdot \left(1 - \frac{439}{40} \cdot \frac{a^4 E^2}{e^2}\right) \text{ pro } \bar{E} \text{ paralelní s } \bar{H} \text{ a} \\ \sigma(H) &= (e^2/3mc^2a) \cdot \left(1 - \frac{193}{15} \cdot \frac{a^4 E^2}{e^2}\right) \text{ pro } \bar{E} \text{ kolmé k } \bar{H} .\end{aligned}\quad (38)$$

V tomto případě se pole uplatňuje čtvercem své intenzity, takže nezáleží na jeho orientaci. Musher⁹³ vyšetřoval podrobně změny stínící konstanty vodíku, vázaného v molekule. Vyšel z předpokladu, že vazba má nejméně dvojčetnou osu symetrie a že pro stínění je důležitý jen příspěvek od orbitů na vyšetřovaném atomu, tj. orbitů 1s u vodíku a 2s, 2p u uhlíku. Použil Ramseyovy poruchové teorie spolu s VB i LCAO-MO aproximací. Pro vazbu C—H, která není příliš polarisována, získal vztah

$$\sigma = AE_z + BE^2 \quad (A = -2,9 \cdot 10^{-12} \quad B = -7,38 \cdot 10^{-19} \text{ esj.}), \quad (39)$$

kde E_z je průmět intenzity elektrického pole do směru vazby (v elektrostatických jednotkách). Důležité na tomto výsledku je zahrnutí lineárního členu v případě vázaného atomu vodíku.

Buckingham a Lawley⁹⁴ studovali vodíkový atom v elektrickém poli a dospěli ke vztahu mezi stínící konstantou a gradientem elektrického pole. Pouze pro isotropní gradient pole (tj. náboj umístěný přímo na vyšetřovaném atomu) se tato závislost neuplatní. Ve své další práci Buckingham⁹⁵ uvažuje vliv vnitřních elektrických polí na spektra molekul. U vnějších elektrických polí vymizí díky rotaci molekul lineární člen v rovnici (39). U vnitřních polí tomu tak není, takže rovnice (39) zůstává v platnosti a lineární člen má dokonce dominantní vliv. Buckingham navrhuje poněkud jiné konstanty v rovnici (39):

$$\sigma = -2 \cdot 10^{-12} E_z - 10^{-18} E^2 . \quad (40)$$

Experimentální výsledky potvrzují platnost tohoto vztahu. V elektrických polích způsobených dipólmomenty vazeb snižuje tento efekt stínící konstantu až o několik desetin ppm.

Přes dobré výsledky předchozích prací byly uvažovány i jiné mechanismy vlivu elektrických dipólů. Tak Buckingham a Lovering⁹⁶ došli k závěru, že podstatnější než přímá deformace elektronové struktury molekuly je orientační vliv elektrického pole na polární molekulu, takže tuto otázku nelze ještě považovat za vyřešenou.

Dříve zmíněná korelace stínících konstant s dipólmomentem molekuly, související s elektronegativitou substituentu, může být právě tak dobře způsobena vlivem elektrického pole dipólu.

Kvadratického členu ve vzorci (40) použil Musher⁹³ k vysvětlení odchylek stínících konstant protonů v aromatických iontech od teoretické závislosti na hustotě π -elektronů.

V kvadratickém členu v rovnici (39) je zahrnuta i střední hodnota čtverce dispersního elektrického pole molekuly $\overline{F^2}$, z čehož vyplývá závislost stínících konstant na van der Waalsových interakcích. Hodnotu $\overline{F^2}$ odhadl přibližně Bothner - By⁹⁷ a později Raynes se spolupracovníky⁹⁸, který získal vztah

$$\overline{F^2} = 3\alpha I / r^6, \quad (41)$$

kde α je elektrická polarisovatelnost a I ionizační potenciál. V práci Schaefera, Reynoldse a Yonemoty⁹⁹ o intramolekulárních van der Waalsových příspěvcích ke stínícím konstantám ^1H a ^{13}C ve sloučeninách s halogeny autoři ukazují, že stínící konstanty protonů v alkyhalogenidech měřené Spieseckem a Schneiderem⁸⁴, jejichž chování bylo dosud nevysvětlitelné, korelují s van der Waalsovým poloměrem halogenů. Obdobně odchylky v závislosti stínících konstant protonů na elektronegativitě, je-li substituentem halogen, nelze vysvětlit na základě anisotropie substituentu, ale na základě dispersní interakce. Jak je vidět ze vzorce (40), van der Waalsovské interakce způsobují vždy snížení stínící konstanty.

Závislost stínících konstant na intenzitě elektrického pole je důležitá ještě ve dvou případech: u vodíků v intramolekulárních vodíkových mostech způsobuje velké snížení stínící konstanty. Dále některé anorganické ionty jeví chování, které lze vysvětlit jen pomocí vlivu elektrického pole. Tak je zajímavé, že hydroxoniový a hydroxylový iont mají oba menší stínící konstanty protonů než voda¹⁰⁰⁻¹⁰². Obdobně je tomu s ionty¹⁰² typu BF_4^- , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$ a pod.

2.2.4. Konjugované molekuly

Kromě výše uvedených vlivů lze u konjugovaných molekul očekávat korelace s rozložením hustoty π -elektronů. Tyto korelace byly ověřovány především na aromatických molekulách. U těchto sloučenin se kromě toho uplatňuje ještě vliv tzv. kruhových proudů, indukovaných magnetickým polem v uzavřených aromatických

obvodech, které mají za následek vznik poměrně velkých přídavných magnetických polí.

Představa kruhových proudů pochází od Paulinga¹⁰³, který k ní došel ve snaze o vysvětlení neobvykle velkých diamagnetických susceptibilit aromatických látek. Velmi jednoduchý výpočet na základě teorie volných elektronů (tedy předpoklad supravodivosti benzenového jádra) jej vedl k předpokladu, že π -elektrony aromatického kruhu v magnetickém poli obíhají s Larmorovou frekvencí $eH_0/2mc$, což vede k proudu

$$j = 2e^2H_0/2\pi mc. \quad (42)$$

Aproximujeme-li indukované magnetické pole bodovým dipólem D ve středu kruhu, bude velikost tohoto dipólu rovna pro kruh o poloměru a :

$$D = j\pi a^2/c. \quad (43)$$

Indukovaný dipól je orientován antiparalelně vůči vnějšímu poli, takže v ose symetrie benzenového jádra bude magnetické pole menší (diamagnetická oblast) a v rovině kruhu bude větší (paramagnetická oblast) než původní. Prvý případ povede ke zvýšení, druhý ke snížení stínící konstanty. K tomuto jevu skutečně dochází (viz. např. souhrnné grafy chemických posunů^{3,50-54}) a posuny způsobené kruhovými proudy jsou značné.

Bernstein, Schneider a Pople¹⁰⁴ použili představy o kruhových proudech k vyhodnocení spekter řady aromatických látek. U alternujících uhlovodíků vedla tato představa ke správné interpretaci spekter, i když použitá teorie (Paulingova) přeceňuje velikost efektu. Pro nealternující azulen představa kruhových proudů selhává, uplatňují se zde tedy ještě jiné vlivy. Bernstein a Schneider^{60,104} uvažovali též možné korelace chemických posunů s jinými veličinami, jako je hustota π -elektronů a volná valence na uhlíku. Jejich experimentální údaje však nepotvrdily existenci takových závislostí. Waugh a Fessenden¹⁰⁵ se zabývali kruhovými proudy v souvislosti se spektry 1,4-polymethylenbenzenů. U těchto látek leží ze sterických důvodů některé methylenové skupiny přímo nad rovinou kruhu, tedy v diamagnetické oblasti. Autoři zlepšili Paulingovu¹⁰³ metodu tím, že se zřekli aproximace bodového dipólu a počítali magnetické pole kruhové proudové smyčky. Pak pro kruhovou smyčku o poloměru A platí (viz též¹⁰⁸):

$$\sigma = (ne^2/6\pi mc^2A) \cdot (1 + z^2 + \varrho^2)^{-1/2} \cdot \left(K + \frac{1 - z^2 - \varrho^2}{(1 - \varrho)^2 + z^2} \cdot E \right), \quad (44)$$

kde n je počet π -elektronů v kruhu, z cylindrické souřadnice s počátkem ve středu smyčky a s osou totožnou s rotační osou kruhu a K , E jsou určité eliptické integrály.

Souhlas s experimentem je vcelku uspokojivý, je však možno jej ještě zlepšit.

Po uvážení známé struktury π -elektronového oblaku navrhli autoři model se dvěma proudovými smyčkami, umístěnými nad a pod rovinou benzenového jádra. Souhlas s experimentálními hodnotami byl nejlepší při vzdálenosti 0,9 Å mezi oběma smyčkami, což je hodnota zcela přijatelná.

Paulingova metoda¹⁰³ vyhovuje jen pro benzen; u kondensovaných kruhů je souhlas mnohem horší¹⁰⁴.

Podstatným přínosem pro teorii kruhových proudů byla již zmíněná Londonova práce¹⁵. London ukázal, že použitím atomových orbitů (13) v běžné Hückelově teorii LCAO lze dostat energii π -systému v magnetickém poli a z ní určit velikost proudů, indukovaných v různých uzavřených obvodech v molekule. Vtip metody spočívá v tom, že použitím orbitů (13) se parametry metody LCAO mění jednoduchým způsobem — coulombovský integrál α zůstává nezměněn a výměnný integrál β_{ij} závisí na hodnotě $\beta_{i,j}^0$, kterou má za nepřítomnosti magnetického pole:

$$\beta_{ij} = \beta_{i,j}^0 \cdot \exp \{2 \pi i (e/hc) S_{ij} H\}, \quad (45)$$

kde S_{ij} je plocha trojúhelníka, tvořeného počátkem a atomy (i), (j). Jak ukázal Pople¹⁰⁶, Londonova teorie kruhových proudů dává mnohem lepší výsledky, přestože souhlas ještě není úplný. U nealternujících uhlovodíků (zde azulenu) však ani Londonova teorie neuspokojuje. Hlavním přínosem Popleho¹⁰⁶ postupu (který je proti Paulingově aproximaci mnohem pracnější) je to, že u kondensovaných aromatických látek redukuje vliv vnitřních kruhů. Proud zde teče převážně po vnějším obvodu, kdežto v předchozích pracích byl každý benzenový kruh považován za stejně aktivní jako izolované benzenové jádro.

Teorii Londona¹⁵ a Popleho¹⁰⁶ dále rozvinul McWeeny¹⁰⁷. Protože Popleho postup zlepšuje jen částečně přeceňování velikosti kruhových proudů proti Paulingově metodě, zvolil McWeeny prakticky stejně složitý, ale přesnější způsob výpočtu, který spočívá v tom, že nepočítá indukované magnetické pole v jednotlivých bodech prostoru, ale počítá přímo interakci benzenového jádra s magnetickým dipólem, lokalizovaným v daném bodě, za přítomnosti vnějšího pole. Pro indukované magnetické pole získal výraz

$$H_{ind.} = -2\beta^0 (2 \pi e/hc)^2 (S^2 H/A^3) \sum_i J_i K(\bar{r}_i), \quad (46)$$

v němž J_i je konstanta, charakteristická pro daný kruh (i), $K(\bar{r}_i)$ je funkce vzdálenosti od středu kruhu, blízká hodnotě pro benzen (pro nějž $J_i = 1$):

$$-K(r) = (1/r^3) \cdot \left(1 + \frac{9}{8} \cdot \frac{r_0^2}{r^2} + \frac{225}{192} \cdot \frac{r_0^4}{r^4} - \dots \right); \quad (47)$$

S je plocha benzenového kruhu, A délka C—C vazby, r vzdálenost v jednotkách a

a r_0 je dáno vztahem $\pi(Ar_0)^2 = S$. Tato teorie, která v limitě pro $r \rightarrow \infty$ je totožná s teorií Londona a Popleho, v sobě skrývá i zahrnutí skutečného rozložení proudu (tj. neaproximuje indukované pole bodovým dipólem). Důležitost tohoto přístupu ukázali kromě Waugha a Fessendena¹⁰⁵ též Johnson a Bovey¹⁰⁸ na alkyl substituovaných benzenech. Souhlas pro vodíky substituentů byl dosti dobrý. Autoři uvádějí graf soustavy čar stejného stínění v závislosti na ϱ a z podle vzorce (44).

Maddox a McWeeny¹⁰⁹ navrhli na základě McWeenyho teorie¹⁰⁷ zlepšení Paulingova modelu tím, že každému šestičlennému kruhu přiřadili proud stejný jako benzenu, zatímco větší kruhy neuvažovali vůbec.

Konsistenci vzorce (47) s poruchovou teorií ukázal Ito¹⁸, který na základě zjednodušené Ramseyovy¹⁰ teorie došel ke vztahu pro stínící konstantu vodíků na kruhu o poloměru a :

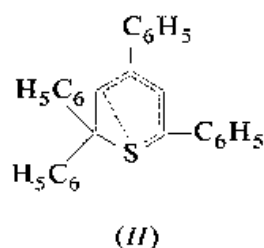
$$\sigma = -(e^2/2mc^2) \cdot (a^2/r^3) \cdot \left(1 + \frac{9}{8} \cdot \frac{a^2}{r^2} + \dots\right). \quad (48)$$

Zajímavá měření provedli Becker a Bradley¹¹⁰ na látkách s porfyrinovým jádrem. Hodnoty τ protonů v polohách vně kruhu jsou rovny asi $+0.04$ ppm, kdežto ve vazbách N—H uvnitř kruhu (diamagnetická oblast) je to $+13,89$ ppm. Kvantitativní výpočty, uvažující vnější osmnáctičlenný kruh mají správný trend, ale nesouhlasí přesně.

Hall a Hardisson¹¹¹ se snažili o zlepšení Londonovy teorie kruhových proudů použitím metody SCF (s lokalizovanými orbity) místo metody Hückelovy. Zlepšení je tak neapatrné, že nemůže vyrovnat větší pracnost výpočtu.

Zdá se tedy, že prozatím nejlepší jsou McWeenyho¹⁰⁷ a Popleho¹⁰⁶ metoda založené na Londonově¹⁵ práci. Jonathan, Gordon a Dailey¹¹² proměřili řadu alternujících kondensovaných aromatických uhlovodíků, pomocí Popleho metody spočetli proudy jednotlivých kruhů a pomocí grafů podle Johnsona a Boveyho¹⁰⁸ určili chemické posuny jednotlivých protonů. Takto spočtené hodnoty jsou stále ještě příliš veliké. Uvažování dvojice proudových smyček podle Waugha a Fessendena¹⁰⁵ vede opět ke zlepšení situace.

Indikace kruhových proudů pomocí NMR lze využít k důkazu cyklické konjugace v látkách, jako např. v molekule¹¹³ 2-metyl-2,4,6-trifenylthiopyranu (II)



nebo v cyklopropanu.

V několika pracích bylo ukázáno^{104,115}, že dosavadní představy kruhových proudů vedou ke správné interpretaci spekter jen u alternujících uhlovodíků. Koincidence zde zřejmě další faktor, kterým, jak ukázala řada autorů (viz dále), je rozložení hustoty π -elektronů. Dá se očekávat, že zvýšení hustoty elektronů na daném uhlíku povede ke zvýšení hustoty i na vodíku, vázaném na tento uhlík a tedy ke zvýšení stínící konstanty. U alternujících uhlovodíků se tento efekt natolik neuplatní, protože v prvním přiblížení jsou v nich π -elektrony rozděleny rovnoměrně (Coulsonovo a Rushbrookovo pravidlo¹¹⁶). Svou úlohu však může hrát u nealternujících a substituovaných uhlovodíků a u heteroaromatických sloučenin. Existuje několik důkazů vlivu hustoty π -elektronů na chemické posuny protonů:

- a) Substituenty přitahující elektrony snižují stínící konstanty protonů na aromatickém jádře, kdežto substituenty uvolňující elektrony stínění zvyšují^{67,117}.
- b) U nealternujících uhlovodíků (např. azulen a acepleaidylen¹¹⁸) lze spektrum interpretovat kombinací kruhových proudů a rozložení hustoty π -elektronů.
- c) Souhlas mezi teoretickými a naměřenými hodnotami hustot π -elektronů.

Závislost mezi stínící konstantou a hustotou π -elektronů je v prvním přiblížení lineární¹¹⁹⁻¹²¹, takže rozdíly ve stínících konstantách jsou dány vztahem

$$\Delta\sigma = k \Delta\rho. \quad (49)$$

Předpokladem ovšem je, že vliv kruhových proudů je pro všechny protony prakticky též (substituované benzeny) anebo je zanedbatelný. Fraenkel a spolupracovníci¹¹⁹ studovali systém aromatických molekul $C_5H_5^-$, C_6H_6 , $C_7H_7^+$, pro něž jsou hustoty π -elektronů dány symetrií (první studium tohoto systému provedli Leto, Cotton a Waugh¹¹⁵). Ukázali, že vliv kruhových proudů je proti naměřeným odchylkám nepatrný. Rozdíly stínících konstant zhruba vyhovují rovnici (49) pro $k = 10$ ppm/elektron. Autoři se domnívají, že po započtení vlivu magnetické anisotropie vazeb C—H se hodnota k zmenší. Spiesscke a Schneider¹²¹ se zabývali tímtož systémem molekul a dostali $k = 10,6$ ppm/elektron. Z naměřeného spektra azulenu pak podle vzorce (49) po opravě na kruhové proudy počítali elektronové hustoty v jednotlivých polohách s velmi dobrým výsledkem.

MacLean a Mackor¹²⁰ udávají hodnotu $k = 13,4$ ppm/el. na základě studia systému $C_6H_7^+$. Nesrovnalosti v hodnotách konstanty k vysvětlil Musher⁹³ jako důsledek vlivu elektrického pole v těchto iontech. Po opravě na tento vliv dostal z údajů Fraenkelových $k = 11,2$ a z údajů McLeana a Mackora $k = 11,0$ ppm/el. Nověji se hodnotou konstanty k zabývali Schaefer a Schneider¹²², kteří po kritickém zhodnocení údajů došli k hodnotě $k = 10,7$ ppm/el.

Závislost stínících konstant na hustotě π -elektronů se uplatňuje též v aromatických iontech jiných typů¹²²⁻¹³¹. Práce O'Reillyho a Leftina¹²³ o trifenylylkarboniovém iontu je pěkným příkladem na kombinované použití teorie kruhových proudů a elektronové hustoty k určení struktury molekuly.

Význam NMR pro ověření kvantově mechanických výpočtů elektronové struktury aromatických látek lze kromě jiných doložit prací Sandela a Freedmana¹²⁴, v níž autoři ukazují dobrý souhlas metody SCF s experimentem, zatímco metoda LCAO-MO selhává. Obdobné výsledky publikovali i jiní autoři^{122,132}.

Dalšími skupinami látek, u nichž byl sledován vliv hustoty π -elektronů jsou heteroaromatické sloučeniny^{122,132,133} a substituované aromatické sloučeniny. U substituovaných sloučenin se však současně uplatňují více efektů, a proto se k nim vrátíme později.

Jak u teorie kruhových proudů, tak i u vlivu hustoty elektronů jsme zatím mlčky předpokládali, že mluvíme o protonové rezonanci. Oba efekty se však vztahují i na jiná jádra, z nichž je z tohoto hlediska nejdůležitější uhlík^{13C}. Experimentálně se resonanci jader uhlíku ^{13C} v aromatických sloučeninách zabýval Lauterbur¹³⁴⁻¹³⁸. Z jeho prací jasně plyne korelace stínících konstant ^{13C} s hustotou π -elektronů. Také Spiessceke a Schneider ukazují na tuto závislost, a to opět v systémech $C_5H_5^-$, C_6H_6 , $C_7H_7^+$, $C_8H_8^{++}$ a docházejí k závěru, že k v rovnici (49) má hodnotu $k_C = 160$ ppm/el. Na uhlík nepůsobí magnetické pole způsobené proudem, který teče po obvodu kruhu, k němuž patří i vyšetřovaný uhlík. U kondensovaných aromatických sloučenin se pochopitelně projeví vliv sousedních kruhů. Teoreticky se chemickými posuny pro uhlík v konjugovaných molekulách zabývali Karplus a Pople¹³⁹. Ukázali především, že vliv diamagnetických cirkulačních proudů na jiných atomech je zanedbatelný a že diamagnetický příspěvek pro elektrony, vázané na daný uhlík je sice úměrný hustotě elektronů na tomto uhlíku, ale konstanta úměrnosti je mnohem menší než experimentální (asi o jeden řád). Použitím poruchové teorie dospěli ke vzorci pro paramagnetický příspěvek:

$$\sigma_p^A = -(e^2 \hbar^2 / 48 a_0^3 m^2 c^2 \Delta E) \cdot [3,25 - 0,35(e_A - 1)]^3 [2 + \frac{4}{9}(\sqrt{3} - F_A)]. \quad (50)$$

Relativně vůči benzenu je potom možno napsat:

$$\sigma_A = (86,7 + 46,0\lambda_H)(e_A - 1) + 46,0(F_A - 0,399) \text{ ppm}, \quad (51)$$

kde λ_H je iontový charakter vazby, e_A hustota elektronů na atomu A a F_A volná valence na uhlíku A. Aplikace těchto výsledků na 1,3-butadien je kvalitativně správná, ale celé spektrum je proti experimentu posunuto asi o 9,5 ppm směrem nahoru.

Z ostatních jader byla korelace mezi hustotou π -elektronů a chemickými posuny sledována a potvrzena u fluoru ve fluorovaných konjugovaných molekulách^{48,140}.

Vývoj teorie stínících konstant v konjugovaných sloučeninách (i když neuvažujeme substituenty) není ještě ukončen. Snad zde pomůže veliké množství dosud nezpracovaného experimentálního materiálu^{56,57,140-150}.

2.2.5. Substituované aromatické sloučeniny

Na základě předchozího přehledu lze očekávat, že substituované aromatické sloučeniny budou patřit z hlediska chemických posunů mezi nejsložitější molekuly, protože se u nich uplatní všechny dosud jmenované efekty. Proto je nutno hledat u nich korelace se souhrnnými veličinami, které většinu těchto efektů zahrnují. Některé vlivy lze eliminovat. Tak kruhové proudy v substituovaných benzenech se uplatňují u všech aromatických vodíků stejně (alespoň pokud je zachována délka vazby C—H).

První práci o derivátech benzenu publikoval Gutowsky se spolupracovníky¹⁵¹, kteří sledovali resonanci fluoru ^{19}F v monosubstituovaných fluorbenzenech. Zjistili dobrou korelaci výsledků s Hammettovými¹⁵² konstantami při substituci v poloze *para* a *meta*. Zajímavé jsou též grafy hodnot σ_{para} proti σ_{meta} a σ_{para} proti σ_{ortho} . Jasně se v nich rozlišují dvě oblasti bodů; jedna pro substituenty (+E), druhá pro (-E). U halogenderivátů je posun stínící konstanty fluoru závislý na elektronegativitě substituentu, je-li substituent v poloze *ortho*, kdežto pro *meta* a *para* substituci taková korelace neexistuje.

Corio a Dailey¹¹⁷ vyšetřovali řadu monosubstituovaných benzenů. Ukázali souvislost stínících konstant protonů v poloze *para* s Hammetovými konstantami a našli souvislost mezi stínícími konstantami protonových a fluorových jader v korespondujících sloučeninách. Substituenty roztřídili do tří skupin podle jejich vlivu na spektra. Prvou skupinu (*meta* dirigující: $-\text{NO}_2$, CHO , COCl , COOCH_3 , COOH , CCl_3) tvoří substituenty, které zvyšují stínící konstanty všech protonů na jádře oproti benzenu, druhou [*ortho* a *para* dirigující: $-\text{NH}_2$, $\text{NH}(\text{CH}_3)$, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$] ty, které stínící konstanty všeobecně snižují, a třetí skupina jsou ostatní substituenty, které při rozlišovací schopnosti autorům dostupné, dávaly jen jedinou resonanční čáru. Výrazná je poměrná necitlivost protonů v poloze *meta* vůči substituci.

Lauterbur⁶² ukázal některé empirické korelace mezi stínícími konstantami u methylových uhlíků ^{13}C a fluoru ^{19}F v *para* substituovaných toluenech a fluorbenzenech. Taft a spol.¹⁵³ ukázali, že závislost *para* protonů v monosubstituovaných benzenech se zlepšila zavedením Taftových konstant⁶⁶ (indukční σ_I a resonanční σ_R) a navrhli vztah

$$\sigma_p = 0,40\sigma_I + 1,04\sigma_R + 0,02 \text{ ppm proti benzenu} . \quad (52)$$

Buckingham⁹⁵ se však pokusil, a to alespoň u nitrobenzenu s úspěchem, o vysvětlení vlivu substituentu pouze pomocí vlivu elektrického pole. Podobně Zweig a spol.¹⁵⁴ dosáhli dobrých výsledků pro methoxybenzeny pouze uvažováním rozložení hustoty π -elektronů v molekule.

Fraser¹⁵⁵ našel též dobrou korelaci rozdílu *para* a *meta* posunů s Hammettovými konstantami v 2,6-dimethyl-1-substituovaných benzenech. Samotné hodnoty σ_p a σ_m koreluje také poměrně dobře. Souhlas stínících konstant s teoretickými je horší

u protonů v poloze *meta*, protože posuny jsou poměrně malé, takže se mohou uplatnit rušivé vlivy. Diehl¹⁵⁶ vyšetřoval řadu substituovaných benzenů a zjistil, že substituční efekt (tj. odchylka mezi stínicí konstantou substituované látky a benzenu) je pro *para* a *meta* disubstituované benzeny velmi přesně aditivní. Toto pravidlo selhává pro *ortho*-disubstituované látky. Autor též udává metodu pro přibližné určení stínicích konstant v polysubstituovaných benzenech. Zabýval se též závislostí stínicích konstant v monosubstituovaných benzenech s Hammettovými konstantami. Zjistil lineární korelaci mezi všemi třemi konstantami σ_o , σ_m , σ_p a Hammettovou konstantou pro *para*-substituci σ_p .

Karplus a Das²⁰ zjistili větší odchylky teorie od experimentu u fluorbenzenů, byly-li některé dva atomy fluoru vůči sobě v poloze *ortho*, což považují za vliv přímé interakce (elektrostatické) obou atomů.

Spiesecke a Schneider⁶⁷ studovali stínění atomu uhlíku ^{13}C v monosubstituovaných benzenech a došli k výsledkům, podobným předchozím pro protonovou resonanci: σ_o (^{13}C) koreluje s anisotropií substituentu, σ_m (^{13}C) vykazují malé změny a σ_p (^{13}C) souvisí s rezonančním efektem. Stínění atomu uhlíku, na nějž je vázán substituent, je pak dáno elektronegativitou tohoto substituentu. Ukázali též výborné korelace mezi stíněním uhlíku, vodíku a fluoru v odpovídajících derivátech v poloze *para*. Korelace mezi stíněním a Hammettovými konstantami je opět horší v poloze *meta* než v *para*. Stíněním uhlíku ^{13}C v aromatických sloučeninách se zabýval s obdobnými výsledky také Lauterbur¹³⁴⁻¹³⁸.

Korelacemi stínicích konstant v substituovaných benzenech s Hammettovými, nebo Taftovými konstantami se pak zabývala řada autorů¹⁵⁷⁻¹⁶³.

Martin a Dailey¹⁶⁴ vyšetřovali řadu polysubstituovaných benzenů. Pro disubstituované potvrdili a zlepšili Diehlovo¹⁵⁶ pravidlo. Provedli také pečlivý rozbor zdrojů stínění v jednotlivých polohách a různých očekávaných korelací.

Závěrem lze na základě předchozích prací o substituovaných benzenech říci tolik:

a) Stínicí konstanta uhlíku, sousedícího se substituentem, je dána elektronegativitou substituentu.

b) Stínicí konstanty atomů uhlíku a protonů v *ortho*-poloze k substituentu jeví velký rozptyl a souvisí s hustotou π -elektronů a s přímými vlivy (magnetická anisotropie substituentu, elektronegativita¹⁵¹, vliv elektrického pole⁹⁵, van der Waalovy interakce⁹⁹).

c) Stínicí konstanty atomů uhlíku a protonů v *meta* poloze jsou poměrně necitlivé vůči substituci a tudíž i všechny jejich korelace s různými parametry nejsou příliš přesné.

d) Stínicí konstanty atomů uhlíku a protonů v poloze *para* jsou dány převážně rezonančním efektem (hustotou π -elektronů v poloze *para*), částečně však i efektem indukčním. Koreluje výborně s Hammettovými a Taftovými konstantami.

e) Substituční efekty u disubstituovaných derivátů benzenu jsou aditivní. Odchyšky nastávají u *ortho*-disubstituovaných benzenů.

f) U polysubstituovaných sloučenin je situace složitější a její interpretace není zatím definitivní.

Kromě uvedených efektů lze ovšem nalézt ještě řadu sekundárních korelací. Na příklad Hobgood a Goldstein¹⁶⁵ našli souvislost stínících konstant v derivátech 1,3-butadienu s rychlostními konstantami Dieľsovy a Alderovy adice na maleinovou kyselinu.

2.2.6. Vliv vibrací a vnitřních rotaací molekuly

Zásadně ukázal na závislost stínících konstant na vibračním stavu molekuly Newell³⁴ pro molekulu vodíku. Protože vibrační stav molekuly se mění isotopickou substitucí, dá se očekávat i změna stínící konstanty. Největší efekt se dá čekat při přechodu od molekuly H₂ k molekule D₂. Teoreticky je rozdíl stínících konstant v těchto dvou molekulách roven 0,07 ppm³⁶, přičemž vodíku přísluší menší hodnota. Experimentálně pozoroval isotopický efekt Tiers¹⁶⁶ v toluenu, kde protony v deuterované skupině —CH₂D jsou o 0,015 ± 0,002 ppm více stíněny než v nedeuterované skupině CH₃. Podobné zvýšení stínících konstant po substituci těžším isotopem bylo nalezeno ještě u jiných systémů. Tak např.:

$$\sigma(\text{CD}_3\text{CO.CHD}_2) - \sigma(\text{CH}_3\text{COCH}_3) = 0,034 \text{ ppm}^{167},$$

$$\sigma(\text{HDO}) - \sigma(\text{H}_2\text{O}) = 0,030 \text{ ppm}^{168},$$

$$\sigma(\text{CHDO}) - \sigma(\text{CH}_2\text{O}) = 0,023 \text{ ppm}^{169},$$

$$\sigma_{\text{H}}(\text{Si}^{29}\text{H}_3 - \text{Si}^{29}\text{H}_3) - \sigma(\text{Si}^{28}\text{H}_3 - \text{Si}^{29}\text{H}_3) = 0,010 \text{ ppm}^{170}.$$

Protože vibrační stav závisí na teplotě, lze očekávat změny stínící konstanty s teplotou prostřednictvím tohoto efektu¹⁷¹.

Vnitřní rotace molekuly mění celou její strukturu, takže se dá čekat, že bude mít velmi pronikavý vliv na stínící konstanty jednotlivých atomů.

2.2.7. Isotropní chemické posuny

V některých případech je možno pozorovat NMR i v paramagnetických materiálech¹⁷²⁻¹⁸⁰. V tomto případě není splněn Ramseyův¹⁰ předpoklad o singletním stavu molekuly, takže celá teorie se poněkud mění. Nepárový elektron, který je v molekule jistým způsobem rozdělen, interaguje s jádry, čímž vznikají značně velké přídatné posuny, nazývané kontaktní nebo též isotropní. Teorii těchto kontaktních posunů se zabýval McConnell¹⁸¹ a jiní¹⁸²⁻¹⁸⁴.

V NMR je však pozorování kontaktních posunů dosti řídkým případem (viz též

Abraham¹⁸⁵), protože interakce jádra s nepárovým elektronem způsobuje obvykle značné rozšíření čar.

Pro isotropní chemické posuny uvádějí McConnell a Holm¹⁸⁴ vzorec

$$\Delta\sigma = \Delta H_i/H = -a_i(g_e/g_n) \cdot \langle S_z \rangle = -a_i(g_e/g_n) \cdot \frac{g\beta(S+1)}{6kT}, \quad (53)$$

kde g_e , g_n jsou gyromagnetické poměry pro elektron a jádro, $\langle S_z \rangle$ je průměrná hodnota magnetisace (spinové) látky, g je g -faktor dané paramagnetické molekuly, S celkový spin systému, T teplota a k Boltzmannova konstanta. a_i jsou konstanty kontaktní interakce odvozené z hyperjemné struktury spekter elektronové paramagnetické resonance. V paramagnetických konjugovaných systémech pro ně platí

$$a_{C-H} \doteq -22,5\varrho_C, \quad a_{C-CH_3} \doteq +27\varrho_C \quad (\text{gauss}), \quad (54)$$

takže isotropní chemické posuny mohou poskytovat informace o rozložení hustoty elektronů ϱ_C v těchto molekulách.

Přehledně o NMR v paramagnetických látkách viz též¹⁸⁶.

3. Intermolekulární efekty

Vliv prostředí se uplatňuje v podstatě stejnými mechanismy jako ty, které byly probrány v kapitole o přímém působení vzdálených skupin. Navíc přistupuje vliv diamagnetické susceptibility prostředí^{187,188}, (χ), který způsobí změnu stínících konstant o hodnotu

$$\sigma_b = \frac{2}{3} \pi \chi. \quad (55)$$

Buckingham a Pople¹⁸⁹ popisují vliv intermolekulárních interakcí na stínící konstantu viriálovým rozvojem

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{\sigma_1}{V_m} + \frac{\sigma_2}{V_m^2} + \dots; \quad (56)$$

zde je V_m molární objem, σ_0 je stínící konstanta izolované molekuly, σ_1 konstanta souvisící s párovými interakcemi a σ_2 a další jsou konstanty, které souvisí se srážkami vyšších řádů a lze je zanedbat. Raynes, Buckingham a Bernstein⁹⁸ rozdělili konstanty σ_1 pro plyny na čtyři možné příspěvky:

$$\sigma_1 = \sigma_{1b} + \sigma_{1a} + \sigma_{1e} + \sigma_{1w}, \quad (57)$$

kde σ_{1b} se vztahuje k molární susceptibilitě vzorku (viz rovnice 55), σ_{1a} se týká vlivu

magnetické anizotropie okolních molekul a σ_{1e} se vztahuje k vlivu elektrického pole okolních molekul a σ_{1w} je dáno van der Waalsovou interakcí molekul. Jednotlivé složky σ_1 lze určit statistickými metodami, je-li znám vliv příslušné párové interakce na stínící konstantu. Podobným způsobem popisují intermolekulární interakce v kapalinách Buckingham, Schaefer a Schneider¹⁹⁰ a Diehl¹⁹¹. Oprávněnost tohoto postupu je zřejmá z práce Gordona a Daileyho¹⁹², kteří ukazují, že při započtení všech efektů, které působí v plynech, je přechod od plynů ke kapalině spojitý.

Kromě výše uvedených autorů^{98,192} se NMR v plynech experimentálně zabývali také Petrakis a Bernstein^{193,194}. Ve všech případech zjistili autoři lineární závislost stínících konstant na hustotě. Ze směrnice této závislosti lze určit charakter a parametry dominující mezimolekulární interakce.

Statistické zhodnocení vlivu elektrického pole a dispersních interakcí na základě vztahů (39, 41) provedli Raynes se spolupracovníky⁹⁸ a dostali výrazy pro σ_{1e} , σ_{1w} . Ve vzorcích pro σ_{1e} zahrnují jak permanentní, tak indukované elektrické dipóly.

Vliv magnetické anizotropie molekul rozpouštědla se projeví v tom případě, že vzájemná orientace vyšetřované molekuly a molekul rozpouštědla není zcela náhodná. Případ, kdy orientujícím faktorem je permanentní dipólový nebo kvadrupólový moment vyšetřoval Stephen¹⁹⁵ na základě vzorce (36). Orientujícím faktorem může být i tvar molekuly¹⁹⁰, což se výrazně projevuje zvláště u aromatických rozpouštědel, kde anizotropie způsobená kruhovými proudy vede ke zvýšení stínících konstant¹⁹⁶.

Vliv van der Waalsovy interakce a překryvů elektronových orbitů pro dva atomy vodíku počítali Marshall a Pople¹⁹⁷. Zjistili – což platí obecně – že dispersní interakce zmenšuje stínící konstantu, ale zvětšuje diamagnetickou susceptibilitu.

Přehledný článek o vlivu rozpouštědla publikovali Buckingham, Schaefer a Schneider¹⁹⁰. Tito autoři diskutují obecně všechny působící efekty. V případech, kdy dominuje van der Waalsova interakce, navrhuji korelaci vlivu rozpouštědla s výparným teplem, které je jistým měřítkem této interakce. Vlivem van der Waalsových interakcí se také zabývali Lumbroso, Wu a Dailey¹⁹⁸.

V případě, že vyšetřovaná molekula má permanentní dipólmoment, indukuje se v okolí elektrické pole, jehož velikost je podle Onsagerova modelu rovna^{95,199,200}

$$\bar{R} = \frac{2}{3} \cdot \frac{(\epsilon - 1)(n^2 - 1)}{(2\epsilon + n^2)} \cdot \frac{\bar{\mu}}{\alpha}, \quad (58)$$

v níž ϵ je dielektrická konstanta prostředí, n index lomu světla, $\bar{\mu}$ permanentní dipólmoment a α polarisovatelnost molekuly. V případě, že molekula má přibližně tvar koule o poloměru r , je $\alpha = n^3(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$.

Obdobně se může uplatnit i kvadrupólové pole, pro něž

$$R_q = \frac{6(\epsilon - 1)\phi}{(3\epsilon + 2)r^3}; \quad (59)$$

ϕ je kvadrupólový moment molekuly. Podle vztahu (39) lze pak očekávat kvadratickou korelaci vlivu rozpouštědla s velikostí reakčního pole.

Diehl a Freeman¹⁰⁰ rozšířili tuto teorii na molekuly tvaru trojosého elipsoidu, avšak experimentální ověření tak jemných odchylek činí potíže. Poněkud odlišný přístup k vyhodnocení reakčního pole zvolili Howard, Linder a Emerson²⁰¹, kteří považovali změny ve stínících konstantách za úměrné čtvrci intensity pole. Výsledky nejsou příliš dobré a zdá se, že lineární korelace je pravděpodobnější^{191,198,199}. Oba přístupy však odhadují správně znaménko a řádově i velikost efektu.

Kromě dosud uvažovaných faktorů uplatňují se v některých případech ještě specifické interakce molekul. Sem patří především tvorba vodíkových můstků, chemická výměna protonů mezi dvěma molekulami, solvatace iontů, interakce vodíku polarizované vazby C—H s π -elektrony, molekulární asociace ap. Projevují se velkými nebo nepravidelnými chemickými posuny, specifickými jen pro určité protony a byla jim věnována velká pozornost.

Pokud jde o teorii některých z těchto jevů, lze odkázat na přehledné práce. Tak vliv tvorby vodíkových můstků zpracovali Pople, Schneider a Bernstein⁵² a Pimentel a McClellan²⁰². O vlivu výměnných efektů v chemicky rovnovážných systémech pojednává referátový článek Loewesteina a Connora²⁰³ a základní teorii uvádí Gutowsky a Saika²⁰⁴. Řada autorů^{205–208} se zabývala interakcí vodíku v polarizovaných vazbách X—H s π -elektrony a obecně se interakcemi molekul zabývá též Mavef²⁰⁹.

4. Závěr

Velikost stínících konstant jader je v nejhrubší aproximaci dána atomovým číslem jádra a typem jeho vazby (valencí). Deformace valenční sféry v různých molekulách se projeví značnými rozdíly ve stínících konstantách. Protože takové deformace souvisí především s vlastnostmi nejbližšího okolí atomů, podílejí se na rozdílech stínících konstant nejvíce sousední atomy a lze nalézt korelace těchto rozdílů a parametry vazeb daného atomu s atomy okolními. Vzdálenější atomy a skupiny atomů ovlivňují stínící konstanty méně (s výjimkou aromatických skupin, které působí prostřednictvím kruhových proudů), a to jednak prostřednictvím vazeb (elektro-negativita, indukční a rezonanční efekt), jednak přímo (indukovanými magnetickými dipóly a elektrickým polem). Při přechodu k systému molekul (kapaliny a plyny za vyšších tlaků) se uplatní vliv makroskopické susceptibility vzorku a ve srovnání s předešlými efekty obvykle malý vliv vzájemných interakcí molekul (tj. vliv jejich magnetické anizotropie, elektrického pole a dispersní interakce). V některých případech dochází k interakcím chemického charakteru, které mohou ovlivnit stínící konstanty zcela určitých protonů v molekule velmi podstatným způsobem.

Literatura

1. Corio P. L.: Chem. Rev. 60, 363, (1960).
2. Tiers G. V. D.: J. Phys. Chem. 62, 1151 (1958).
3. Jackmann L. M.: *Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, Pergamon, London 1959.
4. Lamb W. E., Jr.: Phys. Rev. 60, 817 (1941).
5. Dickinson W. C.: Phys. Rev. 80, 562 (1950).
6. Pascal P.: Ann. chim. phys. 19, 5 (1910); 25, 289 (1912); 29, 218 (1913).
7. Glick R. E., Ehrenson S. J.: J. Chem. Phys. 29, 459 (1958).
8. Ormand F. T., Matsen F. A.: J. Chem. Phys. 30, 368 (1959).
9. Ellison F. O.: J. Chem. Phys. 40, 2421 (1964).
10. Ramsey N. F.: Phys. Rev. 78, 699 (1950).
11. Anderson H. L.: Phys. Rev. 76, 1460 (1949).
12. Baker M. R., Anderson C. H., Ramsey N. F.: Phys. Rev. 133 A, 1533 (1964).
13. Saika A., Slichter C. P.: J. Chem. Phys. 22, 26 (1954).
14. Van Vleck J. H.: *Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*. Clarendon Press, Oxford 1932.
15. London F.: J. Phys. Radium 8, 397 (1937).
16. Pople J. A.: Proc. Roy. Soc. A239, 541 (1957).
17. Pople J. A.: Proc. Roy. Soc. A239, 550 (1957).
18. Ito K.: J. Am. Chem. Soc. 80, 3502 (1958).
19. Musher J.: J. Chem. Phys. 40, 2399 (1964).
20. Karplus M., Das T. P.: J. Chem. Phys. 34, 1683 (1961).
21. Jameson C. J., Gutowsky H. S.: J. Chem. Phys. 40, 1714 (1964).
22. McLachlan A. D.: J. Chem. Phys. 32, 1263 (1960).
23. Holmes J. R., Stewart B. B., McKenzie J. S.: J. Chem. Phys. 37, 2728 (1962).
24. Tillieu J.: Ann. Phys. (Paris) 2, 471, 631 (1957).
25. Guy J., Tillieu J.: J. Chem. Phys. 24, 1117 (1956).
26. Hornig J. F., Hirschfelder J. O.: J. Chem. Phys. 23, 474 (1955).
27. Stephen M. J.: Proc. Roy. Soc. A243, 264 (1957).
28. Hamerka H. F.: Mol. Phys. 1, 203 (1958).
29. Bersohn R.: Ann. Rev. Phys. Chem. 11, 368 (1960).
30. Snyder L., Parr R. G.: J. Chem. Phys. 34, 837 (1961).
31. Fixmann H.: J. Chem. Phys. 35, 679 (1961).
32. McGarvey B. R.: J. Chem. Phys. 27, 68 (1957).
33. Karplus M.: Revs Modern Phys. 32, 455 (1960).
34. Newell G. F.: Phys. Rev. 80, 476 (1950).
35. Hylleraas E., Skavlem S.: Phys. Rev. 79, 117 (1950).
36. Ishiguro E., Koide S.: Phys. Rev. 94, 350 (1954).
37. Das T. P., Behrson R.: Phys. Rev. 104, 849 (1956).
38. Ghosh S. K., Sinha S. K.: J. Chem. Phys. 36, 737 (1962).
39. Ramsey N. F.: *Molecular Beams*, str. 235, Oxford 1956.
40. Kern C. W., Lipscomb W. N.: J. Chem. Phys. 37, 260 (1962); Phys. Rev. Letters 7 (1), 19 (1961).
41. Daudel R., Lefebvre R., Moser C.: *Quantum Chemistry*. Interscience, New York, 1959.
42. Robinson E. A., Lister M. W.: Can J. Chem. 41, 2988 (1963).
43. Bent H. A.: Chem. Rev. 61, 275 (1961).
44. Muller N., Lauterbur P. C., Goldenson J.: J. Am. Chem. Soc. 78, 3557 (1956).
45. Parks J. R.: J. Am. Chem. Soc. 79, 757 (1957).
46. Finegold H.: Ann. N. Y. Acad. Sci. 70, 875 (1957).

47. Orgel L. E.: *Mol. Phys.* *1*, 322 (1958).
48. Taft R. W., Prosser F., Goodman L., Davis G. T.: *J. Chem. Phys.* *38*, 380 (1963).
49. Prosser F., Goodman L.: *J. Chem. Phys.* *38*, 375 (1963).
50. Meyer L. H., Saika A., Gutowsky H. S.: *J. Am. Chem. Soc.* *75*, 4567 (1953).
51. Chamberlain N. F.: *Anal. Chem.* *31*, 56 (1959).
52. Pople J. A., Schneider W. G., Bernstein H. J.: *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance*. McGraw-Hill, New York, 1959.
53. Mohacsi E.: *J. Chem. Educ.* *14*, 38 (1964).
54. Dietrich M. W., Keller R. E.: *Anal. Chem.* *36*, 259 (1964).
55. Bartz K. W., Chamberlain N. F.: *Anal. Chem.* *36*, 2151 (1964).
56. Martin R. H. et al.: *Tetrahedron* *20*, 897, 1073, 1091, 1495, 1505 (1964).
57. Martin R. H. et al.: *Bull. Soc. Chim. Belg.* *73*, 189, 199 (1964).
58. Dailey B. P., Shoolery J. N.: *J. Am. Chem. Soc.* *77*, 3977 (1955).
59. Pauling L.: *The Nature of the Chemical Bond*. New York 1942.
60. Bernstein H. J., Schneider W. G.: *J. Chem. Phys.* *24*, 468 (1956).
61. Bothner-By A. A., Naar-Colin C.: *Ann. N. Y. Acad. Sci.* *70*, 833 (1957).
62. Lauterbur P. C.: *Ann. N. Y. Acad. Sci.* *70*, 841 (1957).
63. Davies D. W.: *Mol. Phys.* *6*, 489 (1963).
64. Bothner-By A. A., Naar-Colin C.: *J. Am. Chem. Soc.* *80*, 1728 (1958).
65. Banwell C. N., Sheppard N.: *Mol. Phys.* *3*, 351 (1960).
66. Taft R. W.: *Steric Effects in Organic Chemistry*. Wiley, New York 1956.
67. Speisecke H., Schneider W. G.: *J. Chem. Phys.* *35*, 731 (1961).
68. Cavanaugh J. R., Dailey B. P.: *J. Chem. Phys.* *34*, 1099 (1961).
69. Cavanaugh J. R., Dailey B. P.: *J. Chem. Phys.* *34*, 1094 (1961).
70. Ito K., Watanabe H., Kubo M.: *J. Chem. Phys.* *34*, 1034 (1961).
71. Drake J. E., Jolly W. L.: *J. Chem. Phys.* *38*, 1033 (1963).
72. Iaszlo P., Schleyer R.: *J. Am. Chem. Soc.* *85*, 2709 (1963).
73. Williamson K. L.: *J. Am. Chem. Soc.* *85*, 516 (1963).
74. Williamson K. L., Lanford C. A., Nicholson C. R.: *J. Am. Chem. Soc.* *86*, 762 (1964).
75. Abrahams A., Wiberley S. E., Nachod F. C.: *Appl. Spectr.* *18*, 13 (1964).
76. Shoolery J. N.: *Technical Information Bulletin*, Varian Associates, *2*, č. 3 (1959).
77. Hofmann W., Stefanik L., Urbanski T., Witanowski M.: *J. Am. Chem. Soc.* *86*, 554 (1964).
78. Dessy R. E., Flautt T. J., Jaffè H. H., Reynolds G. F.: *J. Chem. Phys.* *30*, 1422 (1959).
79. McConnell H.: *J. Chem. Phys.* *27*, 226 (1957).
80. Bothner-By A. A., Naar-Colin C.: *Ann. N. Y. Acad. Sci.* *70*, 833 (1958).
81. Bothner-By A. A., Naar-Colin C.: *J. Am. Chem. Soc.* *83*, 231 (1961).
82. Narasimhan P. T., Rogers M. T.: *J. Chem. Phys.* *31*, 1302 (1959).
83. Musher J. I.: *J. Chem. Phys.* *35*, 1159 (1961).
84. Spiesecke H., Schneider W. G.: *J. Chem. Phys.* *35*, 722 (1961).
85. Reddy G. S., Boozar C. E., Goldstein J. H.: *J. Chem. Phys.* *34*, 700 (1961).
86. Neikam W. C., Dailey B. P.: *J. Chem. Phys.* *38*, 445 (1963).
87. Goldstein J. H., Reddy G. S.: *J. Chem. Phys.* *36*, 2644 (1962).
88. Lauterbur P. C.: *J. Chem. Phys.* *26*, 217 (1957).
89. Reddy G. S., Goldstein J. H.: *J. Chem. Phys.* *38*, 2736 (1963); *39*, 3509 (1963).
90. Hall L. D.: *Tetrahedron Letters* (1964) 1457.
91. Pople J. A.: *Discussions Faraday Soc.* *34*, 7 (1962).
92. Marshall T. W., Pople J. A.: *Mol. Phys.* *1*, 199 (1958).
93. Musher J. I.: *J. Chem. Phys.* *37*, 34 (1962).
94. Buckingham A. D., Lawley K. P.: *Mol. Phys.* *3*, 219 (1960).
95. Buckingham A. D.: *Can. J. Chem.* *38*, 300 (1960).

96. Buckingham A. D., Lovering E. G.: *Trans. Faraday Soc.* 58, 2077 (1962).
97. Bothner-By A. A.: *J. Mol. Spectr.* 5, 52 (1960).
98. Raynes W. T., Buckingham A. D., Bernstein H. J.: *J. Chem. Phys.* 36, 3481 (1962).
99. Schaeffer T., Reynolds W. F., Yonemoto T.: *Can. J. Chem.* 41, 2969 (1963).
100. Musher J. I.: *J. Chem. Phys.* 35, 1989 (1961).
101. Kresge A. J.: *J. Chem. Phys.* 39, 1360 (1963).
102. McLean C., Mackor E. L.: *J. Chem. Phys.* 34, 2207 (1961).
103. Pauling L.: *J. Chem. Phys.* 4, 673 (1936).
104. Bernstein H. J., Schneider W. G., Pople J. A.: *Proc. Roy. Soc.* A236, 515 (1956).
105. Waugh J. S., Fessenden R. W.: *J. Am. Chem. Soc.* 79, 846 (1957).
106. Pople J. A.: *Mol. Phys.* 1, 175 (1958).
107. McWeeny R.: *Mol. Phys.* 1, 311 (1958).
108. Johnson C. E., Bovey F. A.: *J. Chem. Phys.* 29, 1012 (1958).
109. Maddox I. J., McWeeny R.: *J. Chem. Phys.* 36, 2353 (1962).
110. Becker E. D., Bradley R. B.: *J. Chem. Phys.* 31, 1413 (1959).
111. Hall G. G., Hardisson A.: *Proc. Roy. Soc.* A268, 328 (1962).
112. Jonathan N., Gordon S., Dailey B. P.: *J. Chem. Phys.* 36, 2443 (1962).
113. Parasaran T., Price C. C.: *J. Org. Chem.* 29, 946 (1964).
114. Burke J. J., Lauterbur P. C.: *J. Am. Chem. Soc.* 86, 1870 (1964).
115. Lcto J. R., Cotton F. A., Waugh J. S.: *Nature* 180, 978 (1957).
116. Coulson C. A., Rushbrooke G. S.: *Proc. Camb. Phil. Soc.* 36, 193 (1940).
117. Corio P. L., Dailey B. P.: *J. Am. Chem. Soc.* 78, 3043 (1956).
118. Schneider W. G., Bernstein H. J., Pople J. A.: *J. Am. Chem. Soc.* 80, 3497 (1959).
119. Fraenkel G., Carter R. E., McLachlan A., Richards J. H.: *J. Am. Chem. Soc.* 82, 5846 (1960).
120. McLean C., Mackor E. L.: *Mol. Phys.* 4, 241 (1961).
121. Spicscocke H., Schneider W. G.: *Tetrahedron Letters* 14, 468 (1961).
122. Schaefer T., Schneider W. G.: *Can. J. Chem.* 41, 966 (1963).
123. O'Reilly D. E., Leftin H. P.: *J. Phys. Chem.* 64, 1555 (1960).
124. Sandel V. R., Freedman H. H.: *J. Am. Chem. Soc.* 85, 2329 (1963).
125. Olah G. A.: *J. Am. Chem. Soc.* 86, 933 (1964).
126. Moodie R. B., Connor T. M., Stewart R.: *Can. J. Chem.* 37, 1402 (1959).
127. McLean C., Mackor E. L.: *J. Chem. Phys.* 34, 2208 (1961).
128. Katz T. J., Rosenberger M.: *J. Am. Chem. Soc.* 84, 865 (1962).
129. Birchall T., Gillespie R. J.: *Can. J. Chem.* 42, 502 (1964).
130. Farnum D. G.: *J. Am. Chem. Soc.* 86, 934 (1964).
131. McLean C., Van der Waals J. H., Mackor E. L.: *Mol. Phys.* 1, 274 (1958).
132. Hall G. G., Hardisson A., Jackman L. M.: *Tetrahedron* 19, 101 (1963), suppl. 2.
133. Smith I. C., Schneider W. G.: *Can. J. Chem.* 39, 1158 (1961).
134. Lauterbur P. C.: *J. Am. Chem. Soc.* 83, 1838 (1961).
135. Lauterbur P. C.: *J. Am. Chem. Soc.* 83, 1846 (1961).
136. Lauterbur P. C.: *J. Chem. Phys.* 38, 1406 (1963).
137. Lauterbur P. C.: *J. Chem. Phys.* 38, 1415 (1963).
138. Lauterbur P. C.: *J. Chem. Phys.* 38, 1432 (1963).
139. Karplus M., Pople J. A.: *J. Chem. Phys.* 38, 2803 (1963).
140. Memory J. D., Cobb T. B.: *J. Chem. Phys.* 39, 1453, 2386 (1963).
141. Balaban A. T., Bedford G. R., Katritzky A. R.: *J. Chem. Soc.* 1964, 1646.
142. Batterham T. J., Highet R. J.: *Austr. J. Chem.* 17, 428 (1964).
143. Corio P. L., Weinberg I.: *J. Chem. Phys.* 31, 569 (1959).
144. Ellenman D. D., Manatt S. L.: *J. Chem. Phys.* 36, 2346 (1962).

145. Fraenkel G., Asahi Y., Mitchell M. J., Cava M. P.: *Tetrahedron* 20, 1179 (1964).
146. Ito K., Isote T., Sone K.: *J. Chem. Phys.* 31, 861 (1959).
147. Kowalewski V. J., Kowalewski D. G.: *J. Chem. Phys.* 36, 266 (1962).
148. Mathis C. T., Goldstein J. H.: *J. Chem. Phys.* 68, 571 (1964).
149. Yew F. F., Kurlaud R. J., Mair B. J.: *Anal. Chem.* 36, 843 (1964).
150. Slonim I. Ja., Urman Ja. G., Vonsjackij V. A., Liogoňkij B. I., Berlin A. A.: *Doklady AN SSSR* 154, 914 (1964).
151. Gutowsky H. S., McCall D. W., McGarvey P. R., Meyer L. H.: *J. Am. Chem. Soc.* 74, 4809 (1952).
152. Hammett L. P.: *Physical Organic Chemistry*. McGraw, New York, 1940.
153. Taft R. W., Ehrenson S., Lewis J. C., Glick R. E.: *J. Am. Chem. Soc.* 81, 5352 (1959).
154. Zweig A., Lehnsen J. E., Lancaster J. F., Neglia M. T.: *J. Am. Chem. Soc.* 85, 3940 (1963).
155. Fraser R. R.: *Can J. Chem.* 38, 2226 (1960).
156. Diehl P.: *Helv. Chim. Acta* 44, 829 (1961).
157. Cook C. D., Danyluk S. S.: *Tetrahedron* 19, 177 (1963).
158. Eaton D. R., Sheppard W. A.: *J. Am. Chem. Soc.* 85, 1310 (1963).
159. Dyall L. K.: *Austr. J. Chem.* 17, 419 (1964).
160. Marcus S. H., Miller S. I.: *J. Phys. Chem.* 68, 323 (1964).
161. Shug J. C., Deck J. C.: *J. Chem. Phys.* 37, 2618 (1962).
162. Smith G. W.: *J. Mol. Spectr.* 12, 146 (1964).
163. Stehling F. C.: *Anal. Chem.* 35, 773 (1963).
164. Martin J. S., Dailey B. P.: *J. Chem. Phys.* 39, 1722 (1963).
165. Hobgood R. T., Goldstein J. H.: *J. Mol. Spectr.* 12, 76 (1964).
166. Tiers G. V. D.: *J. Chem. Phys.* 29, 963 (1958).
167. Gutowsky H. S.: *J. Chem. Phys.* 31, 1683 (1959).
168. Holmes J. R., Kivelson D., Drinkard W. C.: *J. Chem. Phys.* 37, 150 (1962).
169. Shapiro B. L., Kopchnik R. M., Ebersole S. J.: *J. Chem. Phys.* 39, 3154 (1963).
170. Ebsworth E. A. V., Turner J. J.: *Trans. Faraday Soc.* 60, 256 (1964).
171. Ramey K. S., Wallace S. B.: *J. Chem. Phys.* 40, 2349 (1964).
172. Griffith J. S., Orgel L. E.: *Trans. Faraday Soc.* 53, 601 (1957).
173. Dharmatī S. S., Kanckar C. R.: *J. Chem. Phys.* 31, 1436 (1959).
174. Levy D., Orgel L. E.: *Mol. Phys.* 3, 583 (1960).
175. Eaton D. R., Josey A. D., Phillips W. D., Benson R. E.: *J. Chem. Phys.* 37, 347 (1962).
176. Stevens R. M., Kern C. W., Lipscomb W. N.: *J. Chem. Phys.* 37, 279 (1962).
177. Avram M. and others: *Tetrahedron* 19, 187 (1963).
178. Jackson J. A., Lemons J. F., Taube H.: *J. Chem. Phys.* 38, 836 (1963).
179. Happe J. A., Ward R. L.: *J. Chem. Phys.* 39, 1211 (1963).
180. Eaton D. R., Josey A. D., Sheppard W. A.: *J. Am. Chem. Soc.* 85, 2689 (1963).
181. McConnell H.: *J. Chem. Phys.* 24, 632 (1956).
182. McConnell H., Robertson R. E.: *J. Chem. Phys.* 29, 1361 (1958).
183. McConnell H., Chesnut J.: *J. Chem. Phys.* 28, 107 (1958).
184. McConnell H., Holm: *J. Chem. Phys.* 27, 314 (1957).
185. Abragam A.: *The Principles of Nuclear Magnetism*. Oxford 1961.
186. *Discuss. Faraday Soc.* 34, II, 74–96 (1962).
187. Andrew E. R.: *Nuclear Magnetic Resonance*. Cambridge 1955.
188. Dickinson W. C.: *Phys. Rev.* 81, 717 (1951).
189. Buckingham A. D., Pople J. A.: *Discuss. Faraday Soc.* 22, 17 (1956).
190. Buckingham A. D., Schaefer T., Schneider W. G.: *J. Chem. Phys.* 32, 1227 (1960).
191. Diehl P.: *J. Chim. Phys.* 61, 199 (1964).
192. Gordon S., Dailey B. P.: *J. Chem. Phys.* 34, 1084 (1961).

Teorie chemických posunů v jaderné magnetické resonanci

193. Petrakis L., Bernstein H. J.: *J. Chem. Phys.* 38, 1562 (1963).
194. Petrakis L., Bernstein H. J.: *J. Chem. Phys.* 37, 2731 (1962).
195. Stephen M. J.: *Mol. Phys.* 1, 223 (1958).
196. Bothner-By A. A., Glick R. E.: *J. Chem. Phys.* 26, 1647 (1957).
197. Marshall T. W., Pople J. A.: *Mol. Phys.* 3, 339 (1960).
198. Lumbroso N., Wu T. K., Dailey B. P.: *J. Phys. Chem.* 67, 2469 (1963).
199. Hruska F., Bock E., Schaefer T.: *Can J. Chem.* 41, 3034 (1963).
200. Diehl P., Freeman R.: *Mol. Phys.* 4, 39 (1961).
201. Howard B. B., Linder B., Emerson M. T.: *J. Chem. Phys.* 36, 485 (1962).
202. Pimentel G. C., McClellan A. L.: *The Hydrogen Bond*. Freeman, San Francisco 1960.
203. Loewenstein A., Connor T. M.: *Berichte der Bunsen Ges.* 67, 280 (1963).
204. Gutowsky H. S., Saika A.: *J. Chem. Phys.* 21, 1688 (1953).
205. Reeves L. W., Schneider W. G.: *Can. J. Chem.* 35, 251 (1957).
206. Hatton J. V., Richards R. E.: *Mol. Phys.* 3, 253 (1960).
207. Buckingham A. D., Schaefer T., Schneider W. G.: *J. Chem. Phys.* 34, 1064 (1961).
208. Karabatsos G. J., Taller R. A., Vane F. M.: *J. Am. Chem. Soc.* 85, 2326 (1963).
209. Mavel G.: *J. chim. phys.* 61, 182 (1964).