

УДК 543.429.2

ОСОБЕННОСТИ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ СПЕКТРОВ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ПАРАМАГНИТНЫХ СИСТЕМ В УСЛОВИЯХ ОБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Воронов В.К., Дударева О.В.

Иркутский государственный технический университет, Иркутск, e-mail: voronov@istu.edu.ru

В данной работе рассматриваются времена релаксации – поперечное и продольное – применительно к парамагнитным системам, в которых реализуется как контактное, так и псевдоконтактное, сверхтонкое или электронно-ядерное взаимодействие. Обсуждаются характеристические времена, контролируемые вклады указанных взаимодействий в ширины детектируемых резонансных линий в спектрах ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. Анализ проведен на фоне обменных процессов, в которых могут участвовать резонирующие ядра. В этой связи обсуждаются особенности детектирования сигналов ЯМР образцов, содержащих растворы парамагнитных структур, в зависимости от резонансной частоты спектрометра ЯМР, а также характеристических времен релаксации. Отдельно рассматриваются случаи, когда одно из взаимодействий (контактное, либо псевдоконтактное) является доминирующим. В основу проведенного исследования положены модифицированные уравнения Соломона – Бломбергена.

Ключевые слова: парамагнитные системы, ЯМР, сверхтонкое взаимодействие, релаксация ядерных спинов

FEATURES OF THE SPECTRA OF NUCLEAR MAGNETIC DETECTION PARAMAGNETIC RESONANCE SYSTEMS IN CONDITIONS OF EXCHANGE PROCESSES

Voronov V.K., Dudareva O.V.

Irkutsk state technical university, Irkutsk, e-mail: voronov@istu.edu.ru

This paper discusses the relaxation times of relaxation-the transverse and longitudinal-for paramagnetic systems that implement both contact and pseudokontaktное or electron-nuclear hyperfine interaction. Discusses the characteristic times, controlling deposits of these interactions in the width of the function of the resonance lines in the spectrum of high resolution nuclear magnetic resonance. Analysis on the background of metabolic processes that may be resonating nuclei. In this respect, discusses the features of signal detection of NMR samples that contain solutions of paramagnetic structures depending on the resonant frequency of the NMR spectrometer, as well as the characteristic times of relaxation. Separately considered cases in which one of the interactions (contact, or pseudokontaktное) is dominant. The study is based on the modified equation of Solomon-Blombergena.

Keywords: paramagnetic systems, NMR, hyperfine coupling, nuclear spin relaxation

Довольно быстро после открытия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) названное явление составило основу мощного метода исследования строения вещества и его свойств, по крайней мере, в жидкой фазе. Основными объектами исследований методами ЯМР молекулярного строения длительное время оставались, главным образом, диамагнитные соединения. Несмотря на то что такая ситуация сохраняется и до сих пор, теперь есть все основания утверждать, что изучение явления ЯМР в парамагнитных системах также позволяет получать ценную информацию о молекулярном строении. Такая возможность относится, как правило, к парамагнитным комплексам, специфика которых определяется неспаренными электронами на *d*- и *f*-орбиталях. Электронно-ядерное или сверхтонкое взаимодействие (СТВ) между неспаренными электронами и ядрами парамагнитной молекулы приводят к характерным сдвигам и уширениям, связанным явной функциональной зависимостью с пространственной и электронной структурой молекулы, спектр ЯМР которой детектируется. Для

парамагнитных веществ возможны разнообразные по природе релаксационные эффекты, что существенно расширяет возможности ЯМР как метода исследования. Изучение температурной зависимости парамагнитных сдвигов и уширений сигналов позволяет находить термодинамические параметры процесса комплексообразования в растворе, изучать стехиометрию комплексов, а также особенности внутри- и межмолекулярных обменных процессов. Отсюда следует, что спектры ЯМР, трансформированные СТВ, позволяют, по крайней мере, в принципе получать обширную, зачастую уникальную информацию о строении молекул [1–11].

Успех использования указанных выше особенностей ЯМР в парамагнитных системах во многом обусловлен тем, насколько глубоко изучен механизм СТВ и процессы релаксации в молекулярной системе, спектр ЯМР которой анализируется. Принципиальным является также тот факт, что успешное детектирование спектров ЯМР во многом определяется природой процессов релаксации, характерных для изучаемой пара-

магнитной молекулярной системы. Данные процессы в сильной степени зависят от времени релаксации (τ_e) неспаренных электронов в таких системах. В свою очередь величина τ_e зависит от природы парамагнитного центра и может меняться в широких пределах в ряду как d -, так и f -элементов. Так в парамагнитных молекулярных системах, в которых центральным ионом является ион кобальта Co^{2+} , величина τ_e по порядку величины равна 10^{-12} с, в то время как для аналогичных систем, образованных ионами Cu^{2+} и Mn^{2+} , она может увеличиваться до величины порядка $\sim 10^{-8}$ с.

Неудивительно поэтому, что детектирование спектров ЯМР, трансформированных сверхтонким взаимодействием, требует определенных, часто существенных усилий и отдельно разработанной методики в сравнении со спектрами от диамагнитных соединений. Более того, очень часто парамагнитные уширения делают такую возможность вообще проблематичной задачей. Особенно это относится к сигналам ЯМР от атомов углерода, азота, других атомов, которые составляют остов молекулы. Действительно, уширение сигналов от протонов могут достигать сотни и даже тысячи герц. Что касается углеродных сигналов, то они могут уширяться настолько сильно, что получение спектров ЯМР становится невозможным. В немалой степени поэтому работы, авторы которых используют указанные особенности для решения различного рода физико-химических задач, во всем научном мире все еще остаются немногочисленными.

В данной работе рассматривается ряд аспектов, понимание которых может способствовать расширению круга соединений, доступных для их изучения методами ЯМР. Этому предпослано краткое рассмотрение общих положений ЯМР парамагнитных молекул с ориентацией на обзор [1] и монографию [2], в которых можно найти ссылки как на обзорные, так и на оригинальные публикации других авторов, изучавших обозначенные здесь проблемы.

Релаксационные эффекты в спектрах ЯМР парамагнитных молекул

Парамагнитные ионы могут вызывать значительное уменьшение времен релаксации T_1 и T_2 ядерных спинов за счет сильных флуктуирующих магнитных полей, генерируемых неспаренными электронами, магнитный момент которых на три порядка превосходит максимальные ядерные магнитные моменты. Обычно используются так называемые модифицированные уравнения Соломона – Бломбергена). Исходным моментом теории Соломона – Бломбергена явилось представление о взаимодействии между неспаренными электронами, центрированными на координирующем ионе, и резонирующими ядрами лигандов в приближении точечного диполя. Это означает, что имеет место следующее соотношение:

$$T^{-1} \approx r^{-6} f(\tau), \quad (1)$$

где T – времена релаксации ядра (продольное T_1 или поперечное T_2); r – расстояние от него до координирующего иона; $f(\tau)$ – функция, явный вид которой определяется, в частности, соотношением между временами корреляции, характеризующими электронно-ядерное взаимодействие (контактное и псевдоконтактное) в системе. Поэтому проблемой исследования релаксационного процесса в парамагнитных комплексах, в первую очередь, оказывается установление явного вида функции $f(\tau)$ в выражении (1).

Широко распространенным случаем в практике как фундаментальных, так и прикладных исследований является исследование парамагнитных комплексов в жидкой фазе. В общем случае необходимо принимать во внимание процесс обмена молекул лиганда между первой координационной сферой центрального иона и раствором. Если в образце существует один комплекс определенного состава, выражения Соломона – Бломбергена могут быть представлены в следующем виде:

$$\begin{aligned} 1/NT_{1M} = & (2/15)S(S+1)g^2\beta^2\gamma_N^2(n/N_p)r^{-6} \{3\tau_c + 7\tau_e/(1+\omega_s^2\tau_e^2)\} + \\ & + (2/3)S(S+1)A^2\hbar^2(n/N_p)(1/\omega_s^2\tau_e^2), \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} 1/NT_{2M} = & (1/15)S(S+1)g^2\beta^2\gamma_N^2(n/N_p)r^{-6} \{7\tau_c + 13\tau_e/(1+\omega_s^2\tau_e^2)\} + \\ & + (1/3)S(S+1)A^2\hbar^2(n/N_p)\{\tau_e + \tau_e/(1+\omega_s^2\tau_e^2)\}, \end{aligned} \quad (3)$$

где T_{1M} и T_{2M} – время продольной и поперечной релаксации резонирующего ядра в комплексе; n – число ядер в парамагнитном комплексе; N_p – молярная концентрация резонирующих

ядер; N – молярная концентрация парамагнитных ионов; A – константа контактного СТВ, определяемая формулой Ферми; ω_s – частота ларморовой прецессии электронов; τ_e и τ_c – времена корреляции контактного и псевдоконтактного взаимодействия соответственно (остальные обозначения имеют общепринятые значения):

$$\begin{aligned} 1/\tau_e &= 1/\tau_s + 1/\tau_M; \\ 1/\tau_c &= 1/\tau_s + 1/\tau_r + 1/\tau_M. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь τ_s – время релаксации электронного спина, τ_r – время переориентации парамагнитной частицы, τ_M – время жизни молекулы лиганда в первой координационной сфере комплекса. Поскольку τ_e и τ_c являются характеристиками случайных процессов, то для каждой конкретной ситуации необходимо специальное рассмотрение. Еще одно очевидное замечание – зависимость времен релаксации T_{1M} и T_{2M} от значения резонансной частоты для конкретного резонирующего ядра.

Здесь уместно следующее отступление. Стремительный рост синтезируемых и выделяемых из природного сырья соединений существенно расширил круг соединений, доступных для изучения в них СТВ. Этому способствует и распространение фурье-спектрометров ЯМР с резонансной частотой по протонам в 400 МГц, 500 МГц и выше с широкими возможностями манипулирования детектируемой спектральной информацией. В свою очередь встает задача более глубокого теоретического осмысления релаксационных процессов в парамагнитных системах. Такая необходимость в определенной степени подтверждают результаты исследования явления ЯМР в сложных, стерически нежестких парамагнитных системах, содержащих в качестве окружения центрального металла многоэлектронные гетероатомные структуры.

Очень часто τ_e^{-1} и τ_c^{-1} могут заметно отличаться от ω_s , предопределяя вклады псевдоконтактного и контактного взаимодействия в T_{1M} и T_{2M} . Например, если принять во внимание типичные значения $\tau_s \approx 10^{-8}$ с (Mn^{2+} , Cu^{2+}), $\tau_M \approx 10^{-3}$ с, $\tau_r \approx 10^{-12}$ с, при частоте (ν) резонанса по протонам в несколько десятком МГц уже выполняются неравенства:

$$\omega_s \cdot \tau_e \gg 1, \omega_s \cdot \tau_c \ll 1. \quad (5)$$

При выполнении неравенств (5) выражения (2) и (3) могут заменяться другими:

$$1/NT_{1M} = (4/3)S(S+1)g^2\beta^2\gamma_N^2(n/N_p)r^{-6}\tau_e, \quad (6)$$

$$\begin{aligned} 1/NT_{2M} &= (4/3)S(S+1)g^2\beta^2\gamma_N^2(n/N_p)r^{-6}\tau_e + \\ &+ (1/3)S(S+1)A^2\hbar^2(n/N_p)\tau_e. \end{aligned} \quad (7)$$

При указанных выше значениях τ_s , τ_r , τ_M повышение частоты резонанса усиливает соотношение $\omega_s \cdot \tau_e \gg 1$ и ослабляет условие $\omega_s \cdot \tau_c \ll 1$. Тем не менее для частот, характерных для современных спектрометров, оно остается справедливым. Ясно, что помимо частоты ω_s , выполнение неравенств (5) зависит от τ_e и τ_c , характеризующих природу СТВ парамагнитной молекулы. Например, если принять, что $\tau_s \approx 10^{-12}$ с (Co^{2+}), $\tau_M \approx 10^{-3}$ с, $\tau_r \approx 10^{-12}$ с, нетрудно видеть, что даже при частоте резонанса по протонам в несколько сот мегагерц $\omega_s \cdot \tau_e \ll 1$. Таким образом, неравенства (5) принимают вид:

$$\omega_s \cdot \tau_e \ll 1, \omega_s \cdot \tau_c \gg 1. \quad (8)$$

В этом случае

$$\begin{aligned} 1/NT_{1M} &= (4/3)S(S+1)g^2\beta^2\gamma_N^2(n/N_p)r^{-6}\tau_e + \\ &+ (2/3)S(S+1)A^2\hbar^2(n/N_p)\tau_e, \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} 1/NT_{2M} &= (4/3)S(S+1)g^2\beta^2\gamma_N^2(n/N_p)r^{-6}\tau_e + \\ &+ (1/3)S(S+1)A^2\hbar^2(n/N_p)\tau_e, \end{aligned} \quad (10)$$

$$\text{т.е.} \quad 1/T_{1M} = 1/T_{2M}. \quad (11)$$

Обращает внимание тот факт, что последнее выражение для $1/T_{2M}$, как и предыдущее, содержит второе слагаемое, которое определяет величину контактного вклада. Однако он существенно меньше, так как τ_e в (6) много меньше τ_c в (5). Еще с семидесятых годов прошлого века типичным стало значение $\nu = 100$ МГц, затем 200 МГц, а теперь 400 и выше МГц. Ясно, что технические параметры спектрометра ЯМР следует принимать во внимание как при детектировании сигналов ЯМР от парамагнитных частиц, так и при сопоставлении их, снятых в различных условиях. Тем более, что времена релаксации T_{1M} и T_{2M} , а значит и ширины сигналов резонирующих ядер, входящих в состав парамагнитной молекулы, существенно нелинейным образом зависят от входящих в правые части формул (2) и (3) переменных.

Значение A , которое может быть как положительным, так и отрицательным, определяется магнитным моментом неспаренных электронов парамагнитной частицы и ориентацией неспаренного электрона на данном ядре. Согласно формуле Ферми

$$A = \frac{4}{3}\pi g\beta g_n\beta_n\rho(N), \quad (12)$$

где g_n – ядерный g – фактор; β_n – ядерный магнетон; $\rho(N)$ – плотность неспаренного электронного спина на резонирующем ядре. Имеются в виду неспаренные электронные спины, делаколизированные на соответству-

ющие s-орбитали атомов, в состав которых входят резонирующие ядра. Если остановиться на качественном рассмотрении явления ЯМР в парамагнитных системах, то можно воспользоваться часто используемыми представлениями о передаче возмущающего воздействия неспаренных электронов на резонирующие ядра лигандов как по химическим связям (спиновая делокализация), так и по механизму спиновой поляризации. Именно в случае спиновой делокализации неспаренные электроны попадают в σ -систему, а значит и на s-орбитали. Отсюда можно сделать вывод о том, что в тех парамагнитных системах, в которых нет прямой делокализации нескомпенсированной электронной спиновой плотности на s-орбитали молекул лигандов, должно наблюдаться дальнейшее уменьшение контактного вклада во времена релаксации T_{1M} и T_{2MP} задаваемые выражениями (7) и (8). Следовательно, в спектрах ЯМР таких систем можно ожидать, что резонансные сигналы будут достаточно узкими и доступными для детектирования.

Заключение

В данной публикации проведен анализ особенностей релаксации ядерных спинов в парамагнитных системах с учетом обменных процессов. В основу анализа положены модифицированные уравнения Соломона – Бломбергена. В этой связи обсуждаются условия детектирования сигналов ЯМР образцов, содержащих растворы парамагнитных структур, в зависимости от резонансной частоты спектрометра ЯМР, а также характеристических времен релаксации.

Список литературы

1. Воронов В.К., Ушаков И.А. Ядерный магнитный резонанс высокого разрешения в парамагнитных комплексах // Успехи химии. – 2010. – Т. 79, № 10. – С. 915–927.
2. Воронов В.К., Подоплецов А.В. Парамагнитные комплексы в спектроскопии ЯМР высокого разрешения. – М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2014. – 256 с.
3. Alkorta I., Elguero J., Denisov G.S. A review with comprehensive data on experimental indirect scalar NMR spin-spin coupling constants across hydrogen bonds // Magn. Reson. Chem. – 2008. – Vol. 46. – P. 599–624.
4. Andersson M., Hedin J., Johansson P., Nordström J., and Nydén M. Coordination of imidazoles by Cu(II) and Zn(II) as studied by NMR relaxometry, EPR, far-FTIR vibrational spectroscopy and Ab initio calculations: effect of methyl substitution // J. Phys. Chem. – 2010. – Vol. A 114. – P. 13146–13153.
5. Babailov S.P. Lanthanide paramagnetic probes for NMR spectroscopic studies of molecular conformational dynamics. Applications to macrocyclic molecules // Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. – 2008. – Vol. 52, № 1. – P. 1–21.
6. Bertini I., Luchinat C., Parigi G. Moving the Frontiers in Solution and Solid-State bioNMR // Coord. Chem. Rev. – 2011. – Vol. 255. – P. 649–663.
7. Jaroniec C.P. Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Structural Studies of Proteins Using Paramagnetic Probes // Solid State Nucl. Magn. Reson. – 2012. – Vol. 43–44. – P. 1–13.
8. Lodewyk M.W., Siebert M.R., Tantillo D.J. Computational Prediction of 1H and ^{13}C Chemical Shifts: A Useful Tool

for Natural Product, Mechanistic, and Synthetic Organic Chemistry // Chem. Rev. – 2012. – Vol. 112. – P. 1839–1862.

9. Voronov V.K., Ushakov I.A., Shmelev V.V., Sagdeev D.R. Peculiarities of intramolecular exchange and valence tautomerism in metal semiquinolates determined by high-resolution NMR spectroscopy // Magn. Reson. Chem. – 2012. – Vol. 50. – P. 350–356.
10. Voronov V.K., Ushakov I.A., Dambinova A.S. Peculiarities of molecular structure of 1-vinylimidazole: High resolution NMR study // Journal of Molecular Structure. – 2013. – Vol. 1048. – P. 210–213.
11. Voronov V.K., Ushakov I.A., Dambinova A.S., Kim De Chan. The NMR study of long-range spin-spin coupling: Peculiarities of molecular structure of N-vinylpyrazole derivatives // Journal of Molecular Structure. – 2014. – Vol. 1075. – P. 542–545.

References

1. Voronov V.K., Ushakov I.A. Jadernyj magnitnyj rezonans vysokogo razresheniya v paramagnitnykh kompleksah // Uspеhi himii. 2010. T. 79, no. 10. pp. 915–927.
2. Voronov V.K., Podoplelov A.V. Paramagnitnye komplekсы v spektroskopii ЯМР vysokogo razresheniya. M.: Knizhnyj dom «LIBROKOM», 2014. 256 p.
3. Alkorta I., Elguero J., Denisov G.S. A review with comprehensive data on experimental indirect scalar NMR spin-spin coupling constants across hydrogen bonds // Magn. Reson. Chem. 2008. Vol. 46. pp. 599–624.
4. Andersson M., Hedin J., Johansson P., Nordström J., and Nydén M. Coordination of imidazoles by Cu(II) and Zn(II) as studied by NMR relaxometry, EPR, far-FTIR vibrational spectroscopy and Ab initio calculations: effect of methyl substitution // J. Phys. Chem. 2010. – Vol. A 114. pp. 13146–13153.
5. Babailov S.P. Lanthanide paramagnetic probes for NMR spectroscopic studies of molecular conformational dynamics. Applications to macrocyclic molecules // Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. 2008. Vol. 52, no. 1. pp. 1–21.
6. Bertini I., Luchinat C., Parigi G. Moving the Frontiers in Solution and Solid-State bioNMR // Coord. Chem. Rev. 2011. Vol. 255. pp. 649–663.
7. Jaroniec C.P. Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Structural Studies of Proteins Using Paramagnetic Probes // Solid State Nucl. Magn. Reson. 2012. Vol. 43–44. pp. 1–13.
8. Lodewyk M.W., Siebert M.R., Tantillo D.J. Computational Prediction of 1H and ^{13}C Chemical Shifts: A Useful Tool for Natural Product, Mechanistic, and Synthetic Organic Chemistry // Chem. Rev. 2012. Vol. 112. pp. 1839–1862.
9. Voronov V.K., Ushakov I.A., Shmelev V.V., Sagdeev D.R. Peculiarities of intramolecular exchange and valence tautomerism in metal semiquinolates determined by high-resolution NMR spectroscopy // Magn. Reson. Chem. 2012. Vol. 50. pp. 350–356.
10. Voronov V.K., Ushakov I.A., Dambinova A.S. Peculiarities of molecular structure of 1-vinylimidazole: High resolution NMR study // Journal of Molecular Structure. 2013. Vol. 1048. pp. 210–213.
11. Voronov V.K., Ushakov I.A., Dambinova A.S., Kim De Chan. The NMR study of long-range spin-spin coupling: Peculiarities of molecular structure of N-vinylpyrazole derivatives // Journal of Molecular Structure. 2014. Vol. 1075. pp. 542–545.

Рецензенты:

Власов В.Г., д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой математики Иркутского государственного технического университета Министерства образования и науки РФ, г. Иркутск;

Барышок В.П., д.х.н., профессор, профессор кафедры химической технологии Иркутского государственного технического университета Министерства образования и науки РФ, г. Иркутск.

Работа поступила в редакцию 01.04.2015.