

Ю. Ю. САМИТОВ, Ш. С. БИКЕЕВ

О ДИСПЕРСИИ ПСЕВДОКОНТАКТНЫХ СДВИГОВ
В СПЕКТРАХ Я.М.Р.

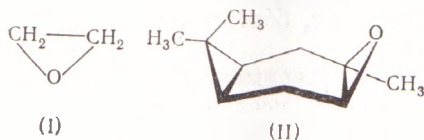
(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 29 III 1974)

Нами впервые наблюдалась дисперсия псевдоконтактного химического сдвига в спектрах п.м.р. ряда эпоксидов. Явление дисперсии состоит в частотной зависимости величины парамагнитного сдвига $\Delta\delta$ данной протон-содержащей группы субстрата, выступающего в роли лиганда «лантанидного сдвигающего реагента» (л.с.р.) = $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ или $\text{Eu}(\text{fod})_3$ (1). В настоящее время л.с.р. получили широкое применение при исследовании пространственной структуры молекул органических соединений. В общем случае парамагнитный сдвиг, обусловленный взаимодействием спина ядра рассматриваемого субстрата с неспаренным спином парамагнитной частицы, является суммой контактного и псевдоконтактного сдвигов. Однако показано, что сдвиги, индуцированные л.с.р., преимущественно псевдоконтактные (2-4). В литературе до сих пор для количественного описания псевдоконтактного сдвига обычно пользуются формулой Мак-Коннела и Робертсона (5), справедливой для аксиально-симметричных систем:

$$\Delta\delta = \frac{\beta^2 S(S+1)}{3kT} F(g) \frac{3 \cos^2 \theta_i - 1}{r_i^3}, \quad (1)$$

где S — электронный спин системы, β — магнетон Бора, θ_i — угол, образованный радиус-вектором r_i и осью симметрии л.с.р., $F(g)$ — алгебраическая функция компонент g -тензора системы, вид которой зависит от соотношения между временем электронной спин-решеточной релаксации и временем корреляции обменных процессов.

Из выражения (1) следует, что зависимость $\Delta\delta$ от обратной температуры должна быть линейной. В некоторых случаях такая зависимость действительно имеет место. В других случаях, как показано ниже, ожидаемая линейная зависимость отсутствует, и более того, функция $\Delta\delta = f(1/T)$, вопреки (1), не инвариантна к частоте ядерного магнитного резонанса рассматриваемого изотопа.



На рис. 1 представлена зависимость $\Delta\delta = f(1/T)$ протонов окиси этилена (I) при резонансных частотах 60; 80 и 100 Мгц. Был изучен раствор I в CCl_4 (~10 об. %) в присутствии ~0,035 М $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ в интервале температур от -30° до $+30^\circ$ С; точность измерения химических сдвигов на частотах 60 и 80 Мгц не ниже $\pm 0,02$ м.д., а на частоте 100 Мгц $\pm 0,01$ м.д. Ампула с образцом была запаяна и исследована при указанных выше частотах п.м.р. Из рис. 1 видно, что при $1/T = 4,0 \cdot 10^{-3}$ ($t = -23^\circ$ С) величина дисперсии $\Delta\delta(100 \text{ Мгц}) - \Delta\delta(60 \text{ Мгц}) \approx 0,2$ м.д., т. е. ее величина в 10–20 раз

больше ошибки эксперимента. Кроме того, видно, что зависимость сдвига от температуры при данной частоте имеет более сложный характер, чем это предсказывается уравнением (1): величина $\Delta\delta$ с понижением температуры сначала в соответствии с уравнением (1) растет, но затем достигает максимума, и, вопреки (1), начинает уменьшаться.

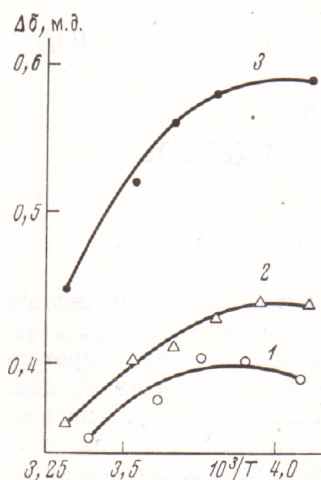


Рис. 1. Температурная зависимость псевдоконтактных сдвигов в спектре окиси этилена на различных частотах: 1 - 60 Мгц, 2 - 80 Мгц, 3 - 100 Мгц

Наблюдаемую частотную и температурную зависимость псевдоконтактного сдвига можно объяснить следующим. Известно, что в растворе, содержащем л.с.р., имеет место быстрый в шкале времени я.м.р. обмен между свободными и закомплексованными молекулами субстрата (2):



При скоростях обмена меньших $2\pi\Delta\nu_p$, где $\Delta\nu_p$ - парамагнитный сдвиг полностью закомплексованного субстрата в герцах, в спектре я.м.р. должны наблюдаться две линии - от закомплексованного и свободного субстратов. Такой спектр наблюдался экспериментально при $t = -80^\circ\text{C}$ для раствора диметилсульфоксида с $\text{Eu}(\text{fod})_3$ в CH_2Cl_2 (6). Выражение для величины сдвига в случае промежуточных скоростей обмена при условии большого избытка свободных молекул было получено Свифтом и Конником (7, 8):

$$\Delta\delta = \frac{X_p \Delta\delta_p}{\tau_p^2 [(1/T_{2N} + 1/\tau_p)^2 + (2\pi\Delta\delta_p\nu_0)^2]} \quad (2)$$

Здесь $\Delta\delta_p\nu_0$ - парамагнитный сдвиг в комплексе в герцах; τ_p - время жизни субстрата в комплексе; $X_p = [P]_q/[S]$, $[P]$ - полная концентрация л.с.р., $[S]$ - полная концентрация субстрата, q - координационное число л.с.р.; T_{2N} - время ядерной поперечной релаксации в комплексе.

Как и следует ожидать, при $\tau_p \rightarrow 0$ формула (2) приводит к выражению для предельного случая быстрого обмена $\Delta\delta = X_p \Delta\delta_p$, а в случае медленного обмена ($\tau_p \rightarrow \infty$) описывает спектр диамагнитного субстрата ($\Delta\delta \rightarrow 0$). При промежуточных скоростях обмена величина псевдоконтактного сдвига, как это следует из выражения (2), должна зависеть от частоты высокочастотного поля ν_0 . Однако в случае окиси I величина сдвига при более низких частотах меньше, чем при более высоких, т. е. частотная зависимость сдвига не согласуется с выражением (2). Действительно, если графически представить зависимость (2) (рис. 2), то можно видеть, во-первых, что область сильно выраженной дисперсии для обсуждаемых резонансных частот соответствует временам «жизни» комплексов в пределах $10^{-4} - 3,5 \cdot 10^{-3}$ сек., во-вторых, большим частотам соответствуют меньшие псевдоконтактные сдвиги.

С целью расширения экспериментальных данных о наблюдаемой дисперсии частотная зависимость псевдоконтактных сдвигов была исследована в более сложном эпоксице - β -3,4-эпоксикаране (II), в спектре которого парамагнитные сдвиги испытывают линии всех протонсодержащих групп (8). На рис. 3 представлены зависимости $\Delta\delta = f(1/T)$ для II в присутствии $\text{Eu}(\text{fod})_3$ (0,105 M) в интервале от -10 до $+100^\circ\text{C}$. Как видно, наиболее четко дисперсия проявляется на протоне при атоме C^4 , однако, в отличие от I, кривые $\Delta\delta = f(1/T)$ для различных частот «перемешиваются». Это говорит о том, что наблюдаемое явление имеет более сложный характер, чем описываемое выражением (2), и требует дальнейшего исследования.

Таким образом, если дисперсия в основном действительно обусловлена обменными процессами, из графиков, приведенных на рис. 2, можно оценить верхнюю границу времени жизни комплекса л.с.р. — субстрат, кото-

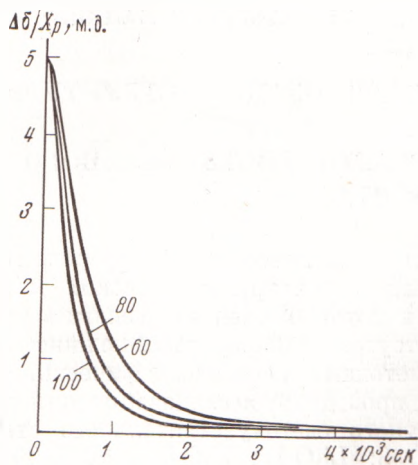


Рис. 2. Кривые, соответствующие выражению (2) при допущении $T_{2N} = 1$ сек. (ширина линий в записанных спектрах около 2 г), $\Delta\delta_p = 5$ м.д. (в работе ⁽⁶⁾ $\Delta\delta_0 = 3,42$ м.д.) для частот 60; 80 и 100 Мгц

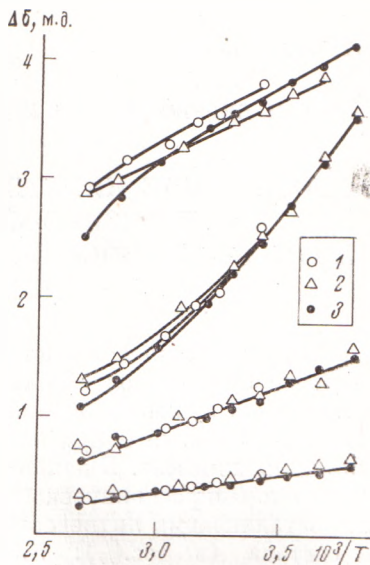


Рис. 3. Температурная зависимость псевдоконтактных сдвигов в спектре β-3,4-эпоксикарана на различных частотах: 1 — 60 Мгц, 2 — 80 Мгц, 3 — 100 Мгц

рая, как видно, равна $3,5 \cdot 10^{-3}$ сек. Следовательно, изучение дисперсии псевдоконтактных сдвигов может служить еще одним инструментом оценки этой важной характеристики скорости обмена.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
20 III 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Я. Слоним, А. Х. Булай, Усп. хим., т. 42, 1976 (1973). ² W. De W. Horrocks, J. P. Sipe, J. Am. Chem. Soc., v. 93, 6800 (1971). ³ C. C. Hinckley, M. R. Klotz et al., J. Am. Chem. Soc., v. 93, 2417 (1971). ⁴ J. Briggs, F. A. Hart et al., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1970, 1506. ⁵ H. M. McConnell, R. E. Robertson, J. Chem. Phys., v. 29, 1361 (1958). ⁶ D. F. Evans, M. Wyatt, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1972, 312. ⁷ T. J. Swift, R. E. Connick, J. Chem. Phys., v. 37, 307 (1962). ⁸ Б. А. Арбузов, Ю. Ю. Самиров, Ш. С. Букеев, ДАН, т. 216, № 3 (1974). ⁹ Ю. Н. Молин, Докт. дисс., Новосибирск, 1969.