

Ю. Ю. САМИТОВ, Т. А. ЗЯБЛИКОВА, В. К. КРУПНОВ

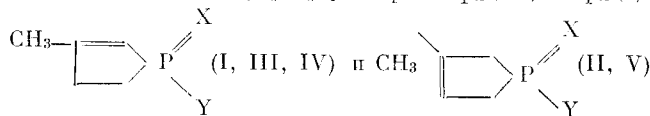
**ДИСПЕРСИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ГЕТЕРОЯДЕРНОЙ СПИНОВОЙ
РАЗВЯЗКИ $H^1 - \{P^{31}\}$**

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 11 X 1974)

Ранее мы сообщали ⁽¹⁾ об обнаружении явления дисперсии гетероядерной спиновой развязки (дисперсия х.г.с.р.) вида $H^1 - \{P^{31}\}$ ⁽²⁾, которая была обнаружена на частотах 60 и 100 Мгц. Под дисперсией х.г.с.р. мы понимаем частотную зависимость концентрации C^* парамагнетика с существенно коротким временем электронной спиновой релаксации ($\tau_e \sim 10^{-11}$ сек.), при которой происходит слияние компонент фосфорного спин-спинового дублета в спектре я.м.р. H^1 . В данной работе более подробно изучено и объяснено явление дисперсии и концентрационной зависимости х.г.с.р. на спектрах я.м.р. H^1 и P^{31} фосфолонов (ФОС) №№ I—V (табл. 1) в присутствии ацетилацетоната никеля $Ni(АсАс)_2$ на частотах 40, 60, 80 и 100 Мгц*.

Таблица 1

Константы спин-спинового взаимодействия ${}^nJ_{PH}$, концентрация C^* и отношения C^*/J_{PH} [$Ni(АсАс)_2$], соответствующие спиновой развязке $H^1 - \{P^{31}\}$ и относительные изменения химических сдвигов ядер фосфора $\Delta\delta_{PH} = \delta_{PH}(C^*) - \delta_{PH}(0)$ в фосфолонах*



Соединение			${}^nJ_{PH}$, гц	C^* , M	C^*/J_{PH} , мол/гц (при $\nu_0=60$ Мгц)	$\Delta\delta_{PH} = \delta_{PH}$ (C^*) - $\delta_{PH}(0)$, м.д.	Время релакса- ции $T_{P^{31}} \cdot 10^4$ (область B)
№	X**	Y					
I	н.э.п.	SC_2H_5	${}^2J_{PCH} = 44,80$	0,0108	0,000241	0	3,62
II	н.э.п.	SC_2H_5	${}^3J_{PCH} = 8,00$	0,0035	0,000437	0	4,95
III	н.э.п.	$N(CH_3)_2$	${}^3J_{PCH} = 9,00$	0,0005	0,000055	0	0,66
IV	O	OCH_3	${}^2J_{PCH} = 40,00$	0,0010	0,000025	0	0,34
			${}^3J_{PCH} = 11,40$	0,0077	0,000675	12	2,89
V	O	OCH_3	${}^2J_{PCH} = 24,11$	0,0118	0,000482	15	5,01
			${}^3J_{PCH} = 11,33$	0,0050	0,000441	12	4,08
			${}^2J_{PCH} = 12,66$	0,0045	0,000355	12	3,03
			${}^3J_{PCH} = 35,00$	0,01107	0,000305	32	6,23

* Все данные (кроме δ_{PH}) получены при рабочей частоте спектрометра 60 Мгц.

** н.э.п.— неподеленная электронная пара.

При комнатной температуре и малой концентрации $Ni(АсАс)_2$ ($C = 0,0002 M$) все резонансные линии в спектрах я.м.р. H^1 ФОС № I—V дублетны из-за спин-спинового взаимодействия с ядром изотопа P^{31} . При последовательном увеличении концентрации парамагнетика дублетные линии ФОС постепенно уширяются и сливаются в уширенный синглет (для V при $C^* = 0,000 M$ и $\nu_0 = 100$ Мгц), а затем происходит последовательное сужение синглетной линии, как показано на рис. 1.

* В спектрах я.м.р. обычных объектов величины констант спин-спинового взаимодействия ${}^nJ_{HN}$ инвариантны к резонансной частоте.

Во всех изученных соединениях I—V зависимость полуширины линии $\Delta\nu_{1/2}$ от концентрации, в согласии с преобразованными уравнениями Свифта и Кошика⁽³⁾, имеет вначале линейный подъем (область A, B), затем острый максимум и плавный спад (область C), переходящий затем снова в линейную область D. На рис. 2 эти области приведены полностью для двух дублетов с разными константами ${}^nJ_{PH}$ в соединении V. Явление х.г.с.р.

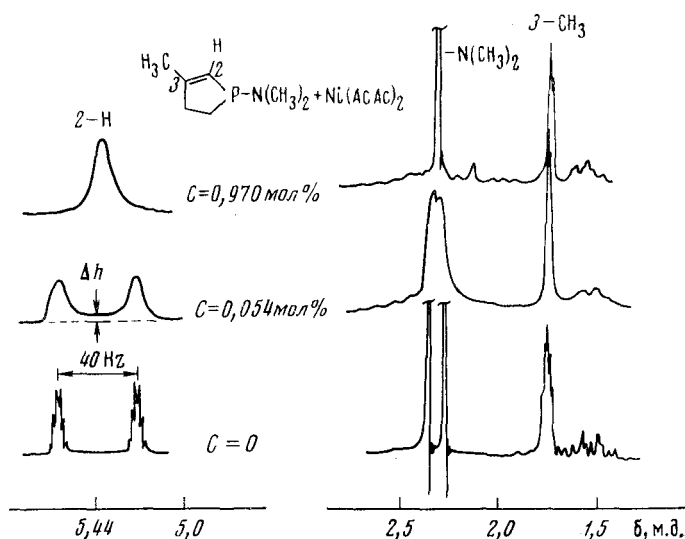


Рис. 1. Спектры я.м.р. N^1 1-диметиламино-3-метилфосфолена-2 (III) при различных концентрациях $Ni(AcAc)_2$; $\nu_0=100$ Мгц.

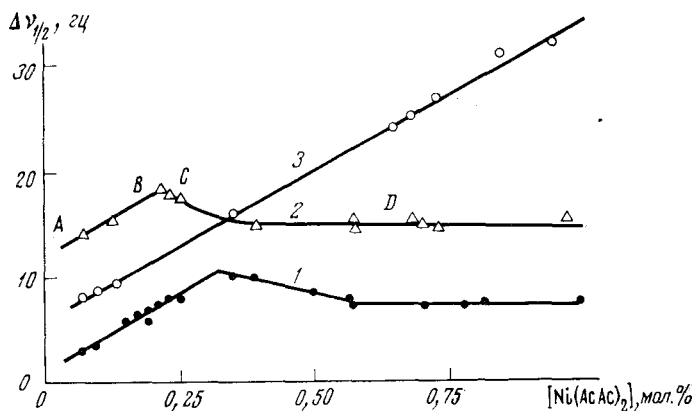


Рис. 2. Зависимость полуширины компонентов дублетных линий от концентрации $Ni(AcAc)_2$ для 1-оксо-4-метокси-3-метилфосфолена-3 (V) при частоте $\nu_0=60$ Мгц. Здесь и на рис. 4 1 — ${}^3J_{POCH} = 11,33$ гц; 2 — ${}^2J_{PH} = 12,66$ гц; 3 — ${}^3J_{POCH} = 35,00$ гц

для спин-спиновых дублетов с разной величиной ${}^nJ_{PH}$ ($n=2,3$) при данной частоте, в соответствии с теорией⁽³⁾, происходит при различной концентрации $Ni(AcAc)_2$.

В табл. 1 приведены к.с.с.в. изученных соединений, показаны концентрации C^* $Ni(AcAc)_2$, необходимые для х.г.с.р., в столбце под рубрикой C^*/J_{PH} даны концентрации C^* , отнесенные к величине к.с.с.в. ${}^nJ_{PH}$, что дает концентрацию парамагнетика, которая требуется для спин-спиновой развязки дублета с константой в 1 гц. В соединении III со смежным к фосфору атомом азота развязка происходит при относительных концентрациях

C^*/J_{PH} которые на один порядок ниже. В табл. 1 приведены также времена релаксации T_{2m}^P (2), полученные из области В.

Дисперсия х.г.с.р. может быть наглядно продемонстрирована на примере соединений III и V. На рис. 3 представлены фосфорные дублеты группы $N(CH_3)_2$ соединения III, записанные при одинаковой температуре, но различных концентрациях парамагнетика на резонансных частотах 60 и 100 Мгц.

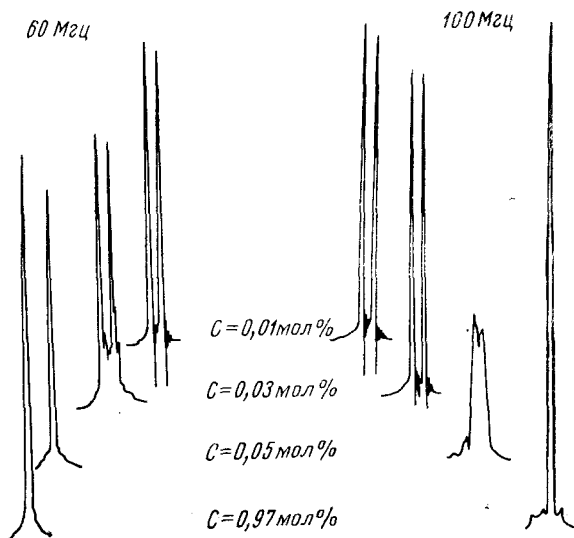


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость вида дублета группы $N(CH_3)_2$ (III) от концентрации $Ni(AcAc)_2$ при двух различных резонансных частотах. Относительному положению линий не придается никакого смысла

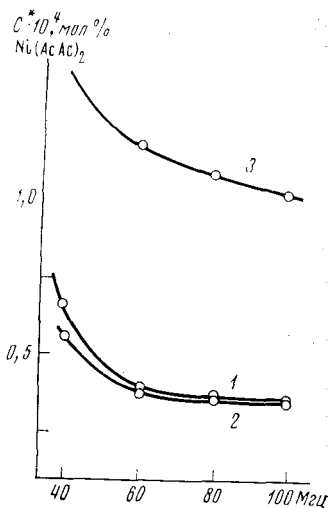


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость концентрации C^* , соответствующей максимальной ширине линии, для разных групп протонов от величины резонансной частоты

100 Мгц. Как можно видеть, с увеличением концентрации парамагнетика спиновая развязка сначала наступает на частоте 60 Мгц. Дублет протона при двойной связи для соединения III также сливается сначала при меньшей частоте (60 Мгц). Таким образом, для соединений с трехвалентным фосфором, спин-спиновая развязка наступает при меньшей резонансной частоте. В соединениях с пятивалентным фосфором по мере увеличения концентрации парамагнетика развязка сначала наступает при резонансной частоте 100 Мгц.

Рис. 4 иллюстрирует зависимость C^* от частоты в соединении V для трех дублетов, характеризуемых различными значениями к.с.с.в. ($^3J_{PCSH} = 35,00$ гц, $^3J_{PCSH} = 12,66$ гц и $^3J_{PCSH} = 11,33$ гц). Таким образом, на рис. 4 каждая линия с параметром $^3J = \text{const}$ является границей, разделяющей область концентраций и частот, при которых еще наблюдается дублетность линий, от области, где линии синглетны.

В спектре я.м.р. P^{31} соединения V происходит резкое уширение линии уже при концентрации $Ni(AcAc)_2$ $C = 0,0013 M$. При добавлении же парамагнетика в концентрации $C^* = 0,0107 M$ резонансная линия смещается в слабые поля на 31 м.д. В соединении III, для которого спиновая развязка наблюдается при малых концентрациях парамагнетика, положение линии фосфорного резонанса практически не изменяется. В табл. 1 также приведены относительные сдвиги $\Delta\delta_{PH}$ резонансных сигналов ядер фосфора P^{31} при добавлении парамагнетика в концентрации C^* в слабые поля относительно δ_{PH} в чистых ФОС.

Химическая спиновая развязка связана с временем жизни ядер в данном спиновом состоянии (4), т.е. определяется наименьшим временем релаксации ядер, участвующих в данном спиновом взаимодействии. Поэтому

для обсуждения особенностей вышеприведенного поведения х.г.с.р. в зависимости от концентрации парамагнетика и частоты необходимо проанализировать общее выражение для времен релаксации T_1 и T_2 . Для комплексов ФОС с Na^{2+} , так же как для комплексов с Co^{2+} (2) можно, очевидно, записать (5):

$$T_2^{-1} = \frac{1}{5} \frac{\mu_{\text{эф}} \gamma_1^2}{r^6} p \left[7\tau_c + \frac{13\tau_c}{1 + \omega_s^2 \tau_c^2} \right] + \frac{s(s+1)A^2}{3\hbar^2} p \left[\tau_e + \frac{\tau_e}{1 + \omega_s^2 \tau_c^2} \right], \quad (1)$$

где γ_1 — гидромагнитное отношение ядра I, r — расстояние между ядром и парамагнитным металлом, $\mu_{\text{эф}}$ — эффективный магнитный момент, p — число, пропорциональное концентрации парамагнитных ионов, s — электронный спин, ω_s — частота ларморовской процессии электрона, τ_c и τ_e — времена корреляции для дипольных и контактных взаимодействий, A — константа сверхтонкого взаимодействия. Первый член обязан диполь-дипольному взаимодействию, а второй является следствием эффектов электронной делокализации неспаренного электрона на лиганд, т.е. контактного механизма. Времена корреляции τ_c и τ_e определяются (5) суммами

$$\tau_c^{-1} = \tau_r^{-1} + \tau_s^{-1}, \quad \tau_e^{-1} = \tau_h^{-1} + \tau_s^{-1},$$

где τ_e — время электронной релаксации, τ_r — среднее время вращательных реориентаций молекулы, τ_h — время химического обмена. Для большинства добавок, представляющих интерес в растворе при комнатной температуре (6), $\tau_r \sim 10^{10}$ сек⁻¹. При использовании протонных я.м.р. спектрометров, настроенных на частоты в пределе 40–100 МГц, $\omega_s \sim 10^{11}$ сек⁻¹, так что $\omega_s^2 \tau_c^2 \ll 1$, т. е. согласно выражению (1) возникает частотная зависимость в $(T_2)^{-1}$.

В случае с P^{III} отсутствует контактный сдвиг (табл. 1), поэтому константа $A=0$, так как $\Delta\omega/\omega = -A\mu_{\text{эф}}[s(s+1)]^{1/2} \beta/3kT\gamma_1$ (2). Второе слагаемое в уравнении (1) в этом случае пропадает. Если это так, то можно ожидать, что в данном случае основным механизмом релаксации ядра фосфора является диполь-дипольный. Этот механизм подтверждает ход дисперсии в случае ФОС с трехвалентным фосфором. С увеличением частоты приложенного поля развязка сначала наступает при меньшей рабочей частоте, если рассматривать одну и ту же концентрацию парамагнитного $\text{Na}(\text{AcAc})_2$.

В случае с P^{V} в спектрах я.м.р. P^{31} , как видно из табл. 1, наблюдаются контактные сдвиги. В этом случае согласно рис. 4, где показана зависимость $C^* = \chi(\nu)$, явление х.г.с.р. происходит для больших резонансных частот при меньших концентрациях C^* , что означает обратную частотную зависимость для $T_{2,m}^{-1}$ (на рис. 4 при температуре 34,5°). Подобная обратная частотная зависимость наблюдалась ранее для комплексов с Mn^{II} (7), где в величине $T_{2,m}^{-1}$ преобладало скалярное взаимодействие. Рассматривая изложенное и анализируя уравнение (1), можно считать, что в данном случае основным релаксационным механизмом является контактный. Из этого уравнения видно, что ширина линии ядра фосфора растет с увеличением приложенного поля и х.г.с.р. должна сначала наступать при большей частоте ν , следовательно, при большем поле.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина
Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала Академии наук СССР

Поступило
10 X 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 Ю. Ю. Самитов, Т. А. Зябликова и др., Тез. XI Европейск. конгресса по молекулярной спектроскопии, Таллин, 1973, стр. 377. 2 L. S. Frankel, J. Chem. Phys., v. 50, 943 (1969). 3 T. J. Swift, R. E. Connick, J. Chem. Phys., v. 37, 307 (1962). 4 A. L. Bloom, J. N. Sholery, Phys. Rev., v. 97, 1261 (1955). 5 R. A. Bloembergen, T. H. Broun et al., J. Chem. Phys., v. 30, 950 (1959). 6 T. J. Swift, NMR of Paramagnetic Molecules, N. Y.—London, 1973, p. 174. 7 R. A. Dweck, Adv. Mol. Relaxation, v. 4, № 1, 1 (1972).