

АБИРА ОЛИВСОН, Э. ЛИППМАА

ИССЛЕДОВАНИЕ СПИН-РЕШЕТОЧНОЙ РЕЛАКСАЦИИ ЯДЕР ^{13}C В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

В настоящее время сведения о спин-решеточной релаксации ядер ^{13}C в различных классах соединений крайне ограничены. Это объясняется трудностями аппаратурного и методологического характера, связанными с количественными измерениями в условиях низкого шумового отношения.

В данной работе методом регистрации сигнала дисперсии при быстром адиабатическом прохождении (БАП) измерены времена спин-решеточной релаксации ядер ^{13}C в ряде соединений и исследована релаксация ядер ^{13}C в сероуглероде в диапазоне температур от $+90$ до -46°C . Коротко анализируются некоторые методические вопросы, связанные с использованием БАП для измерения T_1 слабых сигналов.

Экспериментальная часть

Эксперимент по измерению T_1 методом БАП [1] предполагает возможность выполнения известных условий адиабатичности и быстроты прохождения

$$2\pi[\gamma H_1]^2 \gg \frac{dv_0}{dt}, \quad \frac{\gamma H_1}{T_1, T_2} \ll \frac{dv_0}{dt}, \quad (1)$$

что связано с необходимостью использования значительных амплитуд ВЧ поля H_1 и варьирования в широких пределах скорости прохождения.

При низком шумовом отношении выбор оптимальных условий прохождения на основе общепринятого критерия — максимального приближения формы сигнала дисперсии в условиях БАП к лоренцевой — затруднен. Это объясняется тем, что

а) остаточная асимметрия сигнала при нарушении условий БАП может быть скрыта в шуме;

б) использование образцов больших размеров связано со значительными неоднородностями магнитных полей в объеме образца и температурными градиентами в исследуемой системе;

в) неточный выбор фазы опорного сигнала детектора при БАП ведет к потерям интенсивности регистрируемого сигнала, а при нарушении условий прохождения форма, интенсивность и положение максимума сигнала зависят от относительной доли дисперсионной и отличной от нуля абсорбционной составляющих в регистрируемом сигнале [2, 3];

г) часто сигнал вообще не наблюдаем без накопления.

Из сказанного выше следует, что при выборе метода измерения T_1 у ядер, дающих слабые сигналы, приходится исходить из следующих требований:

- 1) возможность его применения в условиях накопления сигнала;
- 2) в конкретных условиях прохождения регистрируется сигнал максимально достижимой интенсивности;
- 3) возможность коррекции результатов эксперимента при нарушении условий БАП.

Проведенный нами анализ известных вариантов метода БАП показал, что наилучшим образом этим требованиям удовлетворяет вариант, аналогичный импульсному $\pi - \pi/2$ [4]. Применение разновидностей периодического прохождения ограничено и в любом случае невыгодно с точки зрения интенсивности регистрируемого сигнала.

Если $T_2 \ll T_1$, что имеет место для ядер ^{13}C в CCl_4 , CHCl_3 , $\text{CH}_3^{13}\text{CN}$ и других соединениях, где действует механизм скалярного спин-спинового взаимодействия II рода [1, 5], то выполнение условий БАП возможно лишь при значительных амплитудах ВЧ поля и скоростях прохождения. Однако сигнал от ядер ^{13}C в подобных соединениях обычно крайне слаб, что создает дополнительные трудности для проверки правильности выбора экспериментальных условий. Использование периодического прохождения при существенных нарушениях БАП ведет к периодическим потерям намагниченности при ее обращении и, как следствие, к заниженным значениям T_1 , как это имело место для ряда соединений в наших предварительных исследованиях [6].

Настоящая работа проводилась на спектрометре ЯМР для гетероядер, детально описанном ранее [7]. Спектрометр базируется на электромагните JNM-3 (японская фирма JEOL), создающем постоянное магнитное поле напряженностью 14,1 и 9,4 кгс для резонансных частот ядер ^{13}C 15,1 и 10,1 Мгц соответственно.

Амплитуда поля H_1 измерялась методом нутаций Торри и в ходе эксперимента выбиралась так, чтобы выполнялось соотношение

$$10^2 \frac{\gamma H_1}{T_1, T_2} \leq \frac{dv_0}{dt} \ll 10^{-12} \pi (\gamma H_1)^2.$$

Времена T_1 ядер ^{13}C в протоносодержащих соединениях измерялись в условиях двойного резонанса с полной развязкой всех протонов. При необходимости сигналы от последовательных прохождений накапливались в двух половинках памяти 512-канального накопителя типа LP4050 (Нокиа, Финляндия).

Образцы с естественным содержанием изотопа ^{13}C (1,1%) освобождались от кислорода воздуха продуванием потока чистого аргона в течение 15—20 мин и запаивались в сферические ампулы внешним диаметром 15 мм. Ампула с сероуглеродом окрашивалась в черный цвет для предотвращения разложения CS_2 под действием света.

Температуры ниже комнатной получены путем продувания паров жидкого азота, а выше комнатной — пропусканием потока горячего воздуха.

Результаты и обсуждение

Результаты настоящей работы вместе с ранее известными данными собраны в таблице. Там же приводятся значения вклада в T_1 от механизма диполь-дипольного взаимодействия $^{13}\text{C}-^1\text{H}$, рассчитанные по формуле (с учетом сильного сужения) [1]

$$\frac{1}{T_1^M(\text{dd})} = \frac{4}{3} \gamma_C^2 \gamma_H^2 \hbar^2 I_H (I_H + 1) \frac{\tau_d}{r_{\text{CH}}^6}, \quad (2)$$

где I_H — спин протонов; τ_d^m — время корреляции переориентации молекулы, полученное на основе теории вращательной диффузии из уравнения Стокса—Дебая с учетом поправки f_r на микровязкость, введенную А. Гирером и К. Виртцем [8],

$$\tau_d^m = \frac{4\pi r^3 \eta f_r}{3kT} \quad (3)$$

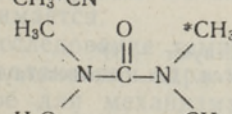
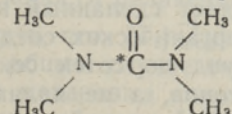
Экспериментальное значение вклада диполь-дипольного взаимодействия получено на основе измерений ядерно-ядерного эффекта Оверхаузера $h = (M - M_0)/M_0$, где M и M_0 — соответственно намагниченности углерода при насыщении протонов и при монорезонансе, согласно выражению [1]

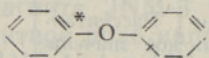
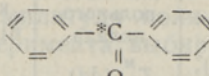
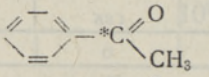
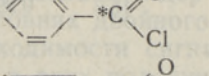
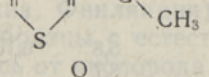
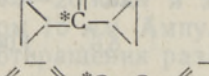
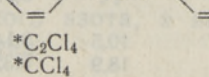
$$T_1^h(\text{dd}) = \frac{T_1^{\text{экср}} \cdot \gamma_H / \gamma_C}{2h} \quad (4)$$

При расчете вклада диполь-дипольного взаимодействия с учетом измерений $T_1^D(\text{dd})$ в дейтерированных аналогах пренебрегалось взаимодействием $^{13}\text{C}-\text{D}$.

Значения $T_1^{\text{экср}}$, где это дополнительно не оговорено, измерены при температуре 30°C с ошибкой $\pm 10\%$.

Времена спин-решеточной релаксации T_1 ядер ^{13}C в органических соединениях

| № пп | Соединение | $T_1^{\text{экср}}$, сек | Вклад диполь-дипольного взаимодействия | | Рассчитанное значение диполь-дипольного вклада $T_1^m(\text{dd})$, сек | Вязкость η [11]**, спз |
|------|--|---------------------------|--|--------------------------|---|-----------------------------|
| | | | $T_1^h(\text{dd})$, сек | $T_1^D(\text{dd})$, сек | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1. | (*CH ₃) ₂ CO | 25 | 49,7 | 32 | 15,7 | 0,295 |
| | (CH ₃) ₂ *CO | 31; 19 ^[9] | | | | |
| 2. | (*CD ₃) ₂ CO | 69 | | | | |
| | (CD ₃) ₂ *CO | 38 | | | | |
| 3. | (*CCl ₃) ₂ CO | 250 | | | | |
| | (CCl ₃) ₂ *CO | 163 | | | | |
| 4. | *CH ₃ CH ₂ OH | 8 | 8,0 | | 5,8 | 0,1003 |
| | CH ₃ *CH ₂ OH | 11,5 | 11,4 | | 8,7 | |
| 5. | *CH ₃ OD | 17,5 | 48 | 33 | 16,4 | 0,510 |
| 6. | *CD ₃ OD | 35 | | | | |
| 7. | *CH ₃ COOH | 14 | 13,9 | | 5,6 | 1,04 |
| | CH ₃ *COOH | 36 | | | | |
| 8. | *CCl ₃ COOH | 10 ⁶⁰⁰ | | | | 3,97 |
| 9. | *CCl ₃ COOH + H ₂ O | 15 | | | | |
| 10. | *CH ₃ NO ₂ | 17 | | | 10,5 | 0,149 |
| 11. | *CH ₃ CN | 20 | | | 18,9 | 0,325 |
| | CH ₃ *CN | 64 | | | | |
| 12. |  | 7,5 | | | | |
| |  | 67 | | | | |
| 13. | *CH ₃ J | ~3,5 ^[9] | | | | 0,460 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|-----|---|----------------------------------|------|----|------|-------------------------------------|
| 14. | *CH ₂ в алмазане | 11,4 ^[10] | | | | |
| | *CH в алмазане | 20,5 | | | | |
| 15. | t—(*CH ₃) ₃ CNH ₂ | 14 | | | | |
| | t—(CH ₃) ₃ CNH ₂ | 80 | | | | |
| 16. | t—(*CH ₃) ₃ COH | 2 | 2,3 | | 1,2 | 3,004 ^{32°} |
| | t—(CH ₃) ₃ COH | 21 | | | | |
| 17. | t—(*CH ₃) ₃ CCl | 17 | 16,9 | | 7,3 | 0,439 |
| | t—(CH ₃) ₃ CCl | 68 | | | | |
| 18. | (C ₂ H ₅ O) ₄ *C | 47 ^[9] | | | | |
| 19. | H*COOH | 11 | 14,6 | | 18,8 | 1,465 |
| 20. | H*CON(CH ₃) ₂ | 14 | 13,9 | | 21,3 | 0,64 ^{40°} ^[12] |
| 21. | *C ₆ H ₆ | 28 ^{32°} | | | 19,0 | 0,564 ^{30°} |
| | | 29 ^{68°} | | | 29,9 | 0,358 ^{70°} |
| | | 30 ^{80°} | | | 32,6 | 0,329 ^{80°} |
| 22. | *C ₆ D ₆ | 90 ^{26°} | | | | |
| | | 73 ^{60°} | | | | 0,392 ^{60°} |
| 23. | *CHCl ₃ | 30 | 54 | 61 | 18,8 | 0,514 |
| 24. | *CDCl ₃ | 59 | | | | 0,514 |
| 25. | *CO ₂ +H ₂ O | 35 ^[9] | | | | |
| 26. | *CO ₂ +D ₂ O | 45 ^[9] | | | | |
| 27. | *CO ₂ +CS ₂ | 24 ^[9] | | | | |
| 28. | NH ₂ *COONH ₄ | 5 ^[9] | | | | |
| 29. | (CH ₃ O) ₂ *CO | 49 ^[9] | | | | |
| 30. | (C ₂ H ₅ O) ₂ *CO | 51 ^[9] | | | | |
| 31. | O*CS | 20 ^[9] | | | | |
| 32. | CS ₂ | 41; 35 ^[9] | | | | |
| 33. |  | 55 ^{30°} | | | | |
| 34. |  | 20 ^{55°} | | | | |
| 35. |  | 34 ^{28°} ^[2] | | | | |
| 36. |  | 49 ^{28°} ^[2] | | | | |
| 37. |  | 30 ^{28°} ^[2] | | | | |
| 38. |  | 25 ^{28°} ^[2] | | | | |
| 39. |  | 52 ^{28°} ^[2] | | | | |
| 40. | *C ₂ Cl ₄ | 212 | | | | 0,80 |
| 41. | *CCl ₄ | 228 ^{***} | | | | 0,843 |

* Звездочкой обозначено исследуемое ядро.

** Значения η, где не отмечена температура, соответствуют +30°.

*** В работе [2] получено ошибочное значение <6 сек. См. соответствующее объяснение в тексте.

Анализ табличных данных еще раз подтверждает сделанный нами ранее вывод о том, что значения T_1 ядер ¹³C в органических соединениях колеблются в пределах от нескольких секунд до сотен секунд, т. е. по порядку величины совпадают с T_1 протонов, а не являются аномально длинными.

В спин-решеточной релаксации ядер ^{13}C групп, содержащих протоны, активно участвует механизм диполь-дипольного взаимодействия между ядрами ^{13}C и ^1H . Однако для многих соединений ядерно-ядерный эффект Оверхаузера почти вдвое меньше, чем следовало бы ожидать при чистом диполь-дипольном характере процесса релаксации. На участие в релаксации ядер ^{13}C других механизмов указывает также и то обстоятельство, что дейтерирование не приводит к такому увеличению T_1 , которое соответствовало бы доминирующей роли диполь-дипольного взаимодействия. Конкурирующим механизмом в данном случае является, очевидно, спин-вращательное взаимодействие между спином ядра и угловым моментом молекулы. Последнее подтверждается также резким возрастанием T_1 при наличии в молекуле тяжелых ядер (Cl).

Сравнение расчетов вклада диполь-дипольного взаимодействия на основе модели микровязкости с экспериментальными данными показывает, что для ряда соединений (ацетон, уксусная кислота, *t*-бутиловый спирт и др.) теория переоценивает роль данного механизма, что подтверждает сделанный на основе анализа T_1 дейтерия в целом ряде соединений вывод Дж. А. Глейзела [13] о том, что фактор $f_r = 1/12$ приводит к лучшему согласию с экспериментом, чем $f_r = 1/6$.

Роль скалярного спин-спинового взаимодействия II рода в спин-решеточной релаксации ядер ^{13}C при наличии в молекуле квадрупольных ядер (^{35}Cl , ^{14}N) ничтожна.

Сероуглерод

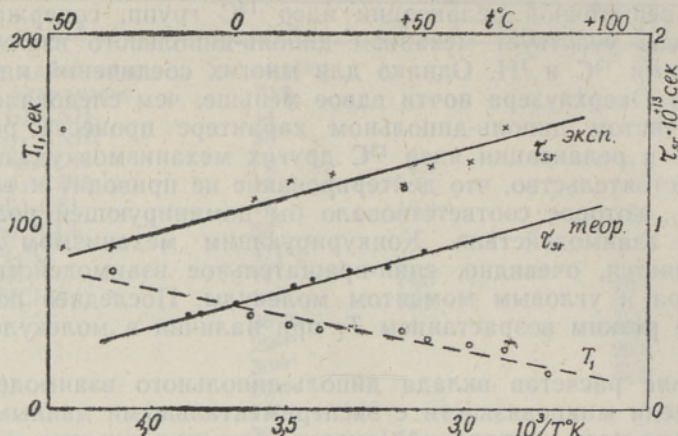
Сероуглерод был исторически первым соединением, в котором оценивалось время спин-решеточной релаксации ядра ^{13}C [14]. Относительно короткое T_1 ядер ^{13}C в CS_2 объяснялось действием механизма анизотропного экранирования.

Для оценки эффективности механизма анизотропного экранирования в релаксации ядер ^{13}C в CS_2 нами исследована спин-решеточная релаксация ^{13}C в сероуглероде при резонансных частотах 15,1 и 10,1 МГц в диапазоне температур от -46 до $+90^\circ$. Измерения показали, что в указанном температурном диапазоне величина T_1 в пределах ошибки измерений ($\pm 10\%$) не зависит от резонансной частоты и при 25° $T_1^{(15,1)} = 40$ сек, $T_1^{(10,1)} = 42$ сек.

Расчет анизотропии экранирования ядра ^{13}C в CS_2 на основе теории и данных Дж. Попла [15] приводит к значению $\Delta\sigma = 58$ м.д. (при $\langle r \rangle_{2p} = 0,8069$ Å [16], $\Delta E = 7$ эв). Если принять, что время корреляции молекулярной переориентации $\tau_d = 10^{-12}$ сек, что согласуется как с расчетами на основе теории вращательной диффузии, так и с данными по измерению времени диэлектрической релаксации в CS_2 [17], то скорость релаксации за счет действия механизма анизотропного экранирования составит величину $0,04 \cdot 10^{-4}$ сек $^{-1}$ (при 20°), что на четыре порядка меньше экспериментального значения и в расчет не принимается.

Исследование температурной зависимости скорости спин-решеточной релаксации ядра ^{13}C в CS_2 показало, как видно из рисунка, характерное для механизма спин-вращательного взаимодействия возрастание скорости релаксации с повышением температуры, откуда можно заключить, что $(T_1)_{\text{эксп}}^{-1} \cong (T_1)_{\text{вр}}^{-1}$.

В общем случае скорость спин-решеточной релаксации за счет действия механизма спин-вращательного взаимодействия выражается следующим образом [18]:



Зависимость $\tau_{sr}^{теор.}$, $\tau_{sr}^{эксп.}$ и T_1 ядер ^{13}C в сероуглероде от температуры.

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{sr} = \frac{8\pi^2}{9} kT\hbar^{-2} [I_x + I_y + I_z] [C_{xx}^2 + C_{yy}^2 + C_{zz}^2] \frac{\tau_{sr}}{1 + (\omega_0\tau_{sr})^2}. \quad (5)$$

Здесь, кроме общепринятых обозначений, I_x, I_y, I_z — главные моменты инерции молекулы; C_{xx}, C_{yy}, C_{zz} — соответствующие диагональные компоненты тензора спин-вращательного взаимодействия в системе координат, с которой связаны главные моменты инерции; τ_{sr} — время корреляции, ответственное за данный механизм.

Для линейной симметричной молекулы CS_2 в системе координат, жестко связанной с молекулой, с началом координат у исследуемого ядра и осью x вдоль связи $C-S$, выражение (5) в условиях сильного сужения сводится к

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{sr} = \frac{32\pi^2}{9} kT\hbar^{-2} I_{\perp} C_{\perp}^2 \tau_{sr}, \quad (5')$$

где $I_{\perp} \equiv I_y = I_z$; $C_{\perp} \equiv C_{yy} = C_{zz}$.

Используя связь между константой абсолютного магнитного экранирования и константой спин-вращательного взаимодействия, полученную Н. Рэмзи [19], величину C_{\perp} для линейной симметричной молекулы можно рассчитать по формуле [20]

$$\sigma_d^{(K)} = \sigma_d^{(K)} + \sigma_p^{(K)} = \sigma_d^{(K)} + \frac{e}{3\pi c^2 \mu_n g_K} C_{\perp} I_{\perp} - \frac{e^2}{3\pi c^2} \sum_{l \neq K} Z_l [r_{lK}]^{-1}, \quad (6)$$

где $\sigma_d^{(K)}, \sigma_p^{(K)}$ — соответственно диамагнитный и парамагнитный вклады в экранирование ядра K ; μ_n, g_K — ядерный магнетон и g -фактор ядра K соответственно; Z_l — заряды соседних с ядром K ядер; $r_{lK} \equiv r_{Cs}$ — расстояние между ядрами l и ядром K , являющимся в данном случае центром масс молекулы и принятым за начало координат.

Расчет C_{\perp} из (6) при $\sigma_p^{(K)} = -394$ м. д. [15], $r_{Cs} = 1,553$ Å, $I_{\perp} = 264 \cdot 10^{-40}$ г · см² [21] приводит к значению $C_{\perp} = -2,1$ кгц.

Полученные из (5') с учетом величины C_{\perp} , рассчитанной из (6), значения $\tau_{\text{сг}}^{\text{эксп}}$ по порядку величины совпадают с расчетами на основе теории вращательной диффузии с $f_r = 0,163$

$$\tau_{\text{сг}}^{\text{теор}} = \frac{I_0}{8\pi r^3 \eta f_r} \quad (7)$$

где η — макроскопическая вязкость; r — радиус молекулы; I_0 — средний момент инерции молекулы. Зависимости $\tau_{\text{сг}}^{\text{эксп}}$ и $\tau_{\text{сг}}^{\text{теор}}$ от температуры приведены на рисунке. Совпадение между ними можно считать удовлетворительным, учитывая грубость моделей и приближенный характер расчетов.

Выводы

1. Получены новые сведения о спин-решеточной релаксации ядер ^{13}C в органических соединениях и сделан обзор известных к настоящему времени данных о T_1 ядер ^{13}C .

2. На основе экспериментального анализа известных вариантов метода БАП по измерению T_1 сделан вывод о том, что вариант, эквивалентный импульсному $\pi - \pi/2$, в условиях низкого шумового отношения наиболее надежен.

3. Показано, что в диапазоне температур от $+90$ до -46° спин-решеточная релаксация ядер ^{13}C в CS_2 определяется действием механизма спин-вращательного взаимодействия между спином ядра ^{13}C и вращательным моментом молекулы.

4. Расчет анизотропии экранирования ядра ^{13}C и константы спин-вращательного взаимодействия для CS_2 привел к значениям $\Delta\sigma = 58$ м.д. и $C_{\perp} = -2,1$ кГц соответственно.

Примечание. Когда работа над рукописью настоящей статьи была завершена, мы получили известие о релаксационных исследованиях на ядрах ^{13}C , проводимых в отделении молекулярной физики Института им. Макса Планка (Гейдельберг, ФРГ).

Авторы благодарны Х. Джэклоу, У. Хэберлену и Д. Швейцеру за предоставление рукописи их статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абрагам А., Ядерный магнетизм, М., 1963.
2. Ernst R. R., Advances in Magnetic Resonance, 2, Acad. Press, N.-Y. — L. (1966).
3. Linzer M., J. Appl. Phys., 40, 372 (1969).
4. Janzen W. R., Cyr I. J. R., Dunell B. A., J. Chem. Phys., 48, 1246 (1968).
5. Freeman R., Ernst R. R., Anderson W. A., J. Chem. Phys., 46, 1125 (1967).
6. Оливсон А., Липпмаа Э., Паст Я., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 16, 390 (1967).
7. Липпмаа Э., Пехк Т., Паст Я., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 16, 345 (1967).
8. Gierer A., Wirtz K., Z. Naturforsch., 8a, 532 (1953).
9. Hunter B. K., Reeves L. W., Canad. J. Chem., 46, 1399 (1968).
10. Kuhlman K. F., Grant D. M., Harris R. K., J. Chem. Phys., 52, 3439 (1970).
11. Handbook of Chemistry and Physics, Chem. Rubber Co, 48th Edition, 1967—1968.
12. Салувере Т., Липпмаа Э., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 18, 445 (1969).
13. Glasel J. A., J. Am. Chem. Soc., 91, 4569 (1969).
14. McConnell H. M., Holm C. H., J. Chem. Phys., 25, 1289 (1956).
15. Pople J. A., Molec. Phys., 7, 301 (1963/1964).
16. Wilmschurst I. K., J. Chem. Phys., 33, 813 (1960).
17. Вукс М. Ф., Атаходжаев А. К., Оптика и спектроскопия, 5, 51 (1958).
18. Green D. K., Powles J. G., Proc. Phys. Soc. (London), 85, 87 (1965).

19. Ramsey N. F., Molecular Beams, Clarendon Press, Oxford (1956).
20. Flygare W. H., J. Chem. Phys., **41**, 793 (1964).
21. Zandler M. E., Watson I. A. Jr., Eyring H., J. Phys. Chem., **72**, 2730 (1968).

Институт кибернетики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
2/III 1970

ABIRA OLIVSON, E. LIPPMAA

SÜSINIK-13 SPIN-VÕRE RELAKSATSIOONI UURIMINE ORGAANILISTES ÜHENDITES

Uuriti orgaaniliste ühendite süsinik-13 spin-võre relaksatsiooni paljudes orgaanilistes ühendites. Tuumse Overhauseri efekti mõõtmisest selgus, et paljudes protoneeritud funktsionaalsetes rühmades on dipool-dipool interaktsioon ^{13}C ja ^1H vahel oluline, kuid mitte ainus süsinik-13 tuumade relaksatsioonimehhanism.

Väävelsüsiniku süsinik-13 tuumade spin-võre relaksatsioonis resonantssagedustel 15,1 ja 10,1 MHz temperatuurivahemikus -46 kuni $+90^\circ\text{C}$ domineerib spin-rotatsiooni interaktsioon. Magnetilise ekraanierimise anisotroopia efekt ^{13}C tuumade relaksatsioonis on mainitud temperatuurivahemikus tühine.

ABIRA OLIVSON, E. LIPPMAA

STUDY OF CARBON-13 SPIN-LATTICE RELAXATION IN ORGANIC COMPOUNDS

Carbon-13 spin-lattice relaxation processes in organic compounds have been investigated. It has been shown by nuclear Overhauser effect measurements that in some protonated functional groups the proton-carbon-13 dipole-dipole interaction provides an important, but not the only possible relaxation mechanism of ^{13}C nuclei.

In carbon disulfide at resonance frequencies of 15.1 and 10.1 MHz and temperatures from -46 to $+90^\circ\text{C}$ the carbon-13 nuclei relax through spin-rotational interaction. The role of magnetic shielding anisotropy in the relaxation of ^{13}C nuclei in CS_2 at temperatures mentioned above is negligible.