

Э. ЛИППМАА, АБИРА ОЛИВСОН, Я. ПАСТ

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

В последние годы широкое развитие получила ЯМР-спектроскопия углерода-13. Наряду с этим возрос интерес к измерениям времен спин-решеточной релаксации T_1 ядер ^{13}C , знание которых облегчает отнесение линий в спектрах ЯМР [1] и которые необходимы для расчета величины поляризации в экспериментах по химической поляризации ядер [2].

Измерение времен спин-решеточной релаксации ядер ^{13}C затрудняется низким природным содержанием этого изотопа ($\sim 1,1\%$), ограничивающим выбор экспериментальной методики [3]. Использование метода быстрого адиабатического прохождения [4] возможно лишь для измерения T_1 ядер ^{13}C в простейших органических жидкостях с низким молекулярным весом и небольшим числом химически неэквивалентных ядер.

Дальнейшее развитие экспериментальной техники (гетероядерный двойной резонанс, накопление сигнала, спектроскопия фурье-преобразования) позволило с помощью релаксационных измерений на ядрах ^{13}C начать исследования структуры молекул и молекулярных движений в жидкостях, изучать сегментарные движения в углеродных цепях [5] и даже в ферментах [6].

В свою очередь, эффективное использование спектроскопии фурье-преобразования для измерения T_1 и даже химических сдвигов ^{13}C требует знания механизмов релаксации, конкурирующих с диполь-дипольными взаимодействиями. Последние могут быть получены путем исследования зависимости скорости спин-решеточной релаксации от температуры. К настоящему времени подобные исследования проведены на ядрах ^{13}C лишь с сероуглеродом [3, 7].

В данной работе измерены времена спин-решеточной релаксации ядер ^{13}C ряда простых органических жидкостей в широком диапазоне температур и проведено разделение вкладов в релаксацию от различных спин-решеточных взаимодействий.

Экспериментальная часть

Настоящее исследование проведено на универсальном ЯМР-спектрометре для гетероядер на резонансной частоте ядер ^{13}C 15,01 Мгц с измерительной головкой, термостатированной в широком диапазоне температур. Детальное описание спектрометра дано в работах [8, 9].

Времена T_1 измерены в диапазоне температур от -50 до $+140^\circ\text{C}$ методом быстрого адиабатического прохождения в варианте, аналогич-

ном импульсному $\pi - \pi/2$ [3], с применением двойного ^{13}C — ^1H резонанса с полной развязкой всех протонов. Измерение T_1 в бензофеноне и феноксibenзоле производилось при накоплении сигнала. Принципиальная схема измерения T_1 с накоплением приведена на рис. 1.

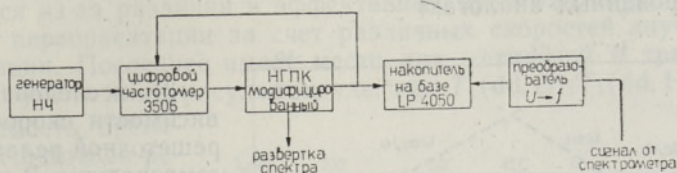


Рис. 1. Принципиальная схема измерения T_1 с накоплением.

Сигналы быстрого адиабатического прохождения, индуцированные равновесной ядерной намагниченностью M_0 , накапливаются синхронно при прямом прохождении сигнала в первой половине памяти накопителя, построенного на базе импульсного анализатора типа LP 4050/512 АВР [10]. Для этого в начальный момент каждого измерительного цикла, повторяющегося с периодом $t \approx 4 - 5T_1$, вручную запускается одновременно прямая развертка сигнала, осуществляемая модифицированным генератором НГПК, развертка первой половины памяти накопителя, а также времязадающая система, состоящая из низкочастотного (НЧ) генератора и цифрового частотомера. Через время $t_1 = NT_{\text{НЧ}}$ ($t_1 \lesssim T_1$), где $T_{\text{НЧ}}$ — период колебаний НЧ генератора и N — число, определяемое выбором выхода от десятичных делителей частотомера, времязадающая система запускает обратную развертку сигнала и развертку второй половины памяти накопителя. Образцы с естественным содержанием изотопа ^{13}C (кроме метилформиата, обогащенного изотопом ^{13}C до 46% в карбоксильной группе) после дистилляции освобождались от растворенного кислорода продуванием чистого аргона и запаивались в сферические ампулы внешним диаметром 14 мм.

Значения T_1 измерены с точностью $\pm 10\%$, а величины ядерного эффекта Оверхаузера (h) с точностью $\pm 30\%$.

Результаты и обсуждение

Результаты измерений времен T_1 вместе с вкладами в релаксацию от диполь-дипольных и спин-вращательных взаимодействий в зависимости от температуры приведены на рис. 2—7.

Скорость спин-решеточной релаксации можно представить в виде аддитивной суммы вкладов от каждого из возможных типов взаимодействий спиновой системы с окружением, приводящих к релаксации,

$$T_1^{-1}(\text{exp}) = T_1^{-1}(\text{dd}) + T_1^{-1}(\text{sr}) + T_1^{-1}(\sigma), \quad (1)$$

где первый член характеризует вклад от прямых диполь-дипольных взаимодействий между одинаковыми или разными ядрами внутри одной молекулы или между разными молекулами; второй и третий члены есть, соответственно, вклады от спин-вращательных взаимодействий и от анизотропии магнитного экранирования, модулированного молекулярной переориентацией.

Вклад от диполь-дипольных взаимодействий можно выделить тремя способами:

1) измерением величины ядерного эффекта Оверхаузера, тогда [3]

$$T_1(dd) = T_1(\text{exp}) \cdot \gamma_{1\text{H}} \cdot (2h\nu_{13\text{C}})^{-1}; \quad (2)$$

2) параллельным измерением T_1 в протонсодержащих соединениях и их дейтерированных аналогах;

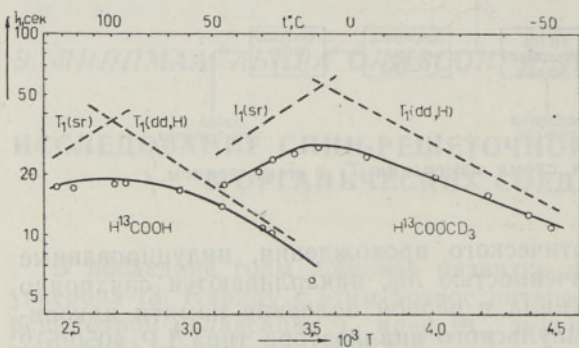


Рис. 2. Зависимость T_1 ядер ^{13}C от температуры в муравьиной кислоте и пердейтерометилформате.

3) исследованием зависимости скорости спин-решеточной релаксации от температуры. В последнем случае, если с диполь-дипольным взаимодействием конкурирует спин-вращательное взаимодействие, то кривая зависимости $T_1(\text{exp})$ от T^{-1} обладает характерным максимумом, где $T_1(dd) = T_1(sr) = 2T_1(\text{exp})$ [11].

На рис. 2 представлены зависимости T_1 ядер ^{13}C от температуры в муравьиной кислоте и ее дейтерометиловом эфире. Ранее муравьиная кислота исследовалась Д. М. Грантом с сотрудниками [12, 13], которые показали, что при $+35^\circ$ спин-решеточная релаксация ядра ^{13}C объясняется чисто диполь-дипольными взаимодействиями. Однако, как следует из рис. 2, уже при $+100^\circ$ спин-вращательные взаимодействия активно конкурируют в релаксации с диполь-дипольными, а в менее вязком пердейтерометиловом эфире спин-вращательные взаимодействия доминируют в релаксации уже при комнатной температуре. Даже в $-\text{CH}_n$ -группах диполь-дипольные взаимодействия определяют спин-решеточную релаксацию ядер ^{13}C только в очень вязких жидкостях, таких, как уксусная кислота (рис. 3) и диметилсульфоксид (рис. 4). Значительно слабее этот механизм в менее вязком метиловом спирте и ацетоне и незначителен в соответствующих дейтеропроизводных (рис. 3, 4).

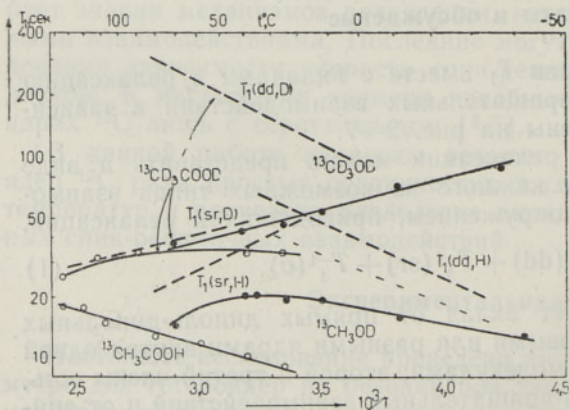


Рис. 3. Зависимость T_1 ядер ^{13}C от температуры в метильных группах уксусной кислоты, метилового спирта и их дейтерированных аналогов.

Как показали расчеты на основе ширины линии дейтерия [14], не всегда можно пренебречь диполь-дипольными взаимодействиями между углеродом и дейтерием. В частности, эти взаимодействия определяют релаксацию ^{13}C в гексадейтеродиметилсульфоксиде, однако они малоэффективны в релаксации ^{13}C в полностью дейтерозамещенных ацетоне и уксусной кислоте.

При наличии внутреннего вращения справедливое в общем случае соотношение для внутримолекулярных диполь-дипольных взаимодействий

$$T_1(\text{dd}, D)/T_1(\text{dd}, H) = \gamma_{\text{H}} I_{\text{H}}(I_{\text{H}} + 1)/\gamma_{\text{D}} I_{\text{D}}(I_{\text{D}} + 1) \approx 15,9$$

нарушается из-за различий в эффективных временах корреляций молекулярной переориентации за счет различных скоростей внутренней переориентации. Последнее имеет место для метильной и тридеутерометильной групп в диметилсульфоксиде, где $T_1(\text{dd}, D)/T_1(\text{dd}, H) \approx 10$.

Зависимость времени спин-решеточной релаксации ядер ^{13}C от T^{-1} в циклических углеводородах (рис. 5) отражает все отмеченные выше закономерности. В бензоле доминирует диполь-дипольное взаимодействие, в то время как релаксация ^{13}C в гексадеутеробензоле полностью объясняется действием спин-вращательных взаимодействий.

Из рис. 6 следует, что при низких температурах в спин-решеточной релаксации углерода карбонильной группы ацетона и карбоксильной группы уксусной кислоты наряду со спин-вращательными взаимодействиями участвует также диполь-дипольное взаимодействие с метильными протонами. В соответствующих дейтерированных аналогах релаксация вызвана полностью спин-вращательным взаимодействием и связана с вращением молекулы как целого, что следует из почти полного совпадения зависимости $\log T_1(\text{exp})$ от T^{-1} карбонильного углерода в гексадеутероацетоне с аналогичной зависимостью для $T_1(\text{sr}, H)$ в обычном ацетоне.

На рис. 7 представлены исследования спин-решеточной релаксации ядер ^{13}C в бензофеноне, дифенилоксиде и дифениловом эфире. Детальный анализ вкладов в релаксацию от различных типов взаимодействий для данных соединений не проведен, однако времена спин-решеточной релаксации ядер ^{13}C в этих соединениях представляют интерес в связи с исследованием химической поляризации ядер ^{13}C в реакции термического разложения перекиси дибензоила [15].

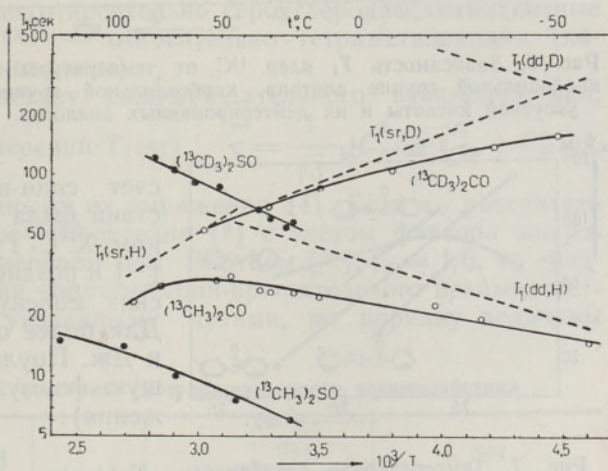


Рис. 4. Зависимость T_1 ядер ^{13}C от температуры в метильных группах ацетона, диметилсульфоксида и их дейтерированных аналогов.

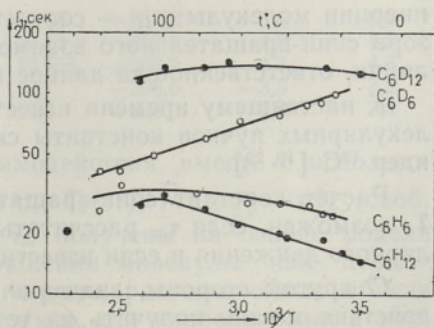


Рис. 5. Зависимость T_1 ядер ^{13}C от температуры в бензоле, циклогексане и их дейтерированных аналогах.

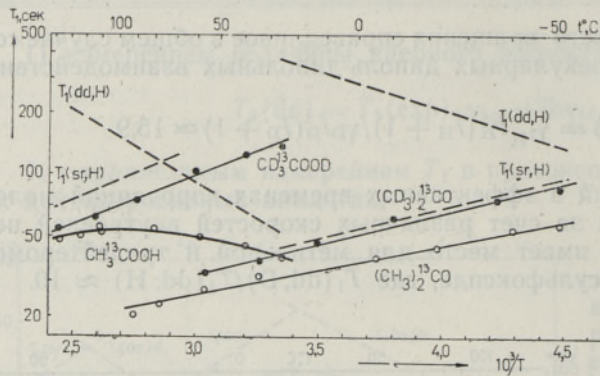


Рис. 6. Зависимость T_1 ядер ^{13}C от температуры в карбонильной группе ацетона, карбоксильной группе уксусной кислоты и их дейтерированных аналогов.

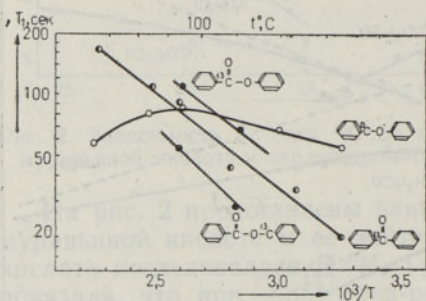


Рис. 7. Температурная зависимость T_1 ядер ^{13}C в бензофеноне, дифенил-оксиде и дифениловом эфире.

Экспериментальное подтверждение эффективности спин-вращательного взаимодействия в спин-решеточной релаксации ядер ^{13}C позволяет оценить величины констант спин-вращательного взаимодействия на основе измерения времен T_1 и разделения вкладов в релаксацию от различных видов спин-решеточных взаимодействий.

Теория спин-решеточной релаксации за счет спин-вращательных взаимодействий была впервые развита Р. Брауном, Х. С. Гутовским и К. Шимомурой [16] и позднее применена для сферических молекул П. С. Хаббардом [17]. Для более общего случая Д. К. Грин и Дж. Поулс [18] предложили следующую формулу (с учетом сильного сужения):

$$T_1^{-1}(\text{sr}) = \frac{8}{9} \pi^2 k T \hbar^{-2} \sum_i I_i \sum_i c_{ii}^2 \tau_{\text{sr}}, \quad (3)$$

где k , \hbar , T есть соответственно постоянная Больцмана, приведенная постоянная Планка и абсолютная температура; I_i — главные моменты инерции молекулы; c_{ii} — соответствующие диагональные элементы тензора спин-вращательного взаимодействия (в $g\mu$), а τ_{sr} — время корреляции, ответственное за данное взаимодействие.

К настоящему времени известны лишь две измеренные методом молекулярных пучков константы спин-вращательного взаимодействия для ядер ^{13}C [19, 20].

Расчет констант спин-вращательного взаимодействия из измерений T_1 возможен, если τ_{sr} рассчитать на основе какой-либо модели молекулярного движения и если известна структура исследуемой молекулы.

С другой стороны, значения констант спин-вращательного взаимодействия можно получить из теории Н. Ф. Рэмзи [3, 21], связывающей величину абсолютного магнитного экранирования с этой константой. Более удобно для этой цели использовать полуэмпирическое выражение, предложенное для ядерного магнитного экранирования В. Х. Флайгером и Дж. Гудисманом [22],

$$\sigma_{\text{av}}^{\text{abs}}(A) \approx \sigma_{\text{av}}^{\text{d}}(\text{своб. атом}) + \frac{e}{6m\hbar c \mu_0 g_A} \sum_i I_i c_{ii}, \quad (4)$$

где $\sigma_{\text{av}}^{\text{d}}$ (своб. атом) есть диамагнитная восприимчивость свободного атома [23]; μ_0 и g_A — ядерный магнетон и g -фактор ядра A ; тензор спин-вращательного взаимодействия измерен в единицах энергии.

Шкала абсолютных химических сдвигов ^{13}C может быть построена на основе точно измеренного значения константы спин-вращательного взаимодействия для линейной молекулы окиси углерода, $c = -32,59$ кгц [19], и из соответствующего химического сдвига $\delta_{\text{CO}} - \delta_{\text{CS}_2} = 11,5$ м. д. [24]. Учитывая, что $I = 16,117 \cdot 10^{-40}$ г·см² и $\sigma_{\text{av}}^{\text{d}}$ (своб. атом) = 261,02 м. д. [25], получим для экранирования ядра ^{13}C в CO значение $\sigma_{\text{av}}^{\text{abs}} = -10,2$ м. д. Абсолютные химические сдвиги ядра ^{13}C можно тогда рассчитать из соотношений

$$\delta^{\text{abs}}(^{13}\text{C}) = (\delta_{\text{CS}_2}(^{13}\text{C}) - 21,7) \text{ м. д.} = (171,4 - \delta^{\text{TMS}}) \text{ м. д.}, \quad (5)$$

где δ_{CS_2} — химический сдвиг относительно сероуглерода (диамагнитные сдвиги положительны); δ^{TMS} — относительно тетраметилсилана (парамагнитные сдвиги положительны).

Средние значения констант спин-вращательного взаимодействия, полученные на основе измерений $T_1(\text{sr})$, $\bar{c} = \frac{1}{\sqrt{3}} (C_{xx}^2 + C_{yy}^2 + C_{zz}^2)^{-2}$,

можно сравнить с полученными из выражения (4). Если τ_{sr} рассчитать по формуле Дебая—Стокса—Эйнштейна [3] с учетом фактора микровязкости, введенного А. Гиерером и К. Виртцем [26], $f_r = 1/6$, то средние приближенные значения констант спин-вращательного взаимодействия, полученные двумя указанными путями, по порядку величины совпадают.

Расчитанные значения констант спин-вращательного взаимодействия

Соединение	Температура, °К	$\tau_{\text{sr}} \cdot 10^{13}$, сек	$T_1(\text{sr})$, сек	$I \cdot 10^{40}$, г·см ²	$\sigma_{\text{av}}^{\text{exp}} - \sigma_{\text{av}}^{\text{d}}$ (своб. атом), м. д.	\bar{c} , кгц	
						Хим. сдвиг	T_1 (абс. значения)
H^{13}COOH	373	0,22	38	53,65	-257,3	-5,6	8,0
$\text{CH}_3^{13}\text{COOH}$	349	0,19	115	70,42	-268,9	-4,5	4,5
$\text{CD}_3^{13}\text{COOD}$	373	0,23	70	72,755	-268,9	-4,7	4,8
$(\text{CH}_3)_2^{13}\text{CO}$	323	0,53	36	115,7	-308,6	-3,5	3,8
$(\text{CD}_3)_2^{13}\text{CO}$	323	0,53	44	119,2	-308,6	-3,3	3,4

Константы спин-вращательного взаимодействия, вместе с использованными для их расчета величинами T , τ_{sr} , $T_1(\text{sr})$, \bar{J} и $\sigma_{\text{av}}^{\text{exp}} - \sigma_{\text{av}}^{\text{d}}$ (своб. атом), собраны в таблице. Величины τ_{sr} получены на основе модели вращательной диффузии с учетом вращения молекулы как целого. Этот подход обоснован для атомов углерода, расположенных вблизи геометрического центра молекулы, например, для карбонильных и карбоксильных углеродов. Однако для углеродных атомов в группах, обладающих относительной свободой внутреннего вращения (в частности, CH_3 - и CD_3 -группы), правомерность подобных расчетов сомнительна.

ЛИТЕРАТУРА

1. Spiesecke H., Schneider W. G., J. Chem. Phys., 35, 722, 731 (1961).
2. Lippmaa E., Pehk T., Saluveer T., Ind. Chim. Belge (в печати).
3. Оливсон А., Липпмаа Э., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 20, 29 (1971).
4. Абрагам А., Ядерный магнетизм, М., 1963.
5. Doddrell D., Allerhand A., J. Am. Chem. Soc., 93, 1558 (1971).
6. Allerhand A., Doddrell D., Glushko V., Cochran D. W., Wenkert E., Lawson P. J., Gurd F. R. N., J. Am. Chem. Soc., 93, 544 (1971).

7. Spiess H. W., Schweitzer D., Haeberlen U., Hausser K. H., J. Magnetic Res. (в печати).
8. Липпмаа Э., Паст Я., Оливсон А., Салувере Т., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. н., **15**, 58 (1966).
9. Липпмаа Э. Т., Мяги М. Я., Паст Я. О., Шевелев С. А., Ерашко В. И., Файнзильберг А. А., Изв. АН СССР, Сер. хим., 1006 (1971).
10. Липпмаа Э., Пускар Ю., Паст Я., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **17**, 112 (1968).
11. Smith D. W. G., Powles J. G., Mol. Phys., **10**, 451 (1966).
12. Kuhlmann K. F., Grant D. M., J. Am. Chem. Soc., **90**, 7355 (1968).
13. Alger I. D., Collins S. W., Grant D. M., J. Chem. Phys., **54**, 2820 (1971).
14. Каминкер Д. М., Неронов Ю. И., Рахимов З., Мат-лы симп. по релаксационным процессам в Душанбе, Л., 1969.
15. Lippmaa E., Pehk T., Vuchachenko A. L., Rykov S. V., Chem. Phys. Letters, **5**, 521 (1970).
16. Brown R. I. C., Gutowsky H. S., Shimomura K., J. Chem. Phys., **38**, 76 (1963).
17. Hubbard P. S., Phys. Rev., **131**, 1155 (1963).
18. Green D. K., Powles J. G., Proc. Phys. Soc. (London), **85**, 87 (1965).
19. Ozier J., Срапо L. M., Ramsey N. F., J. Chem. Phys., **49**, 2314 (1968).
20. De Leeuw F. H., Dumanis A., Chem. Phys. Letters, **7**, 288 (1970).
21. Ramsey N. F., Molecular Beams, Clarendon Press, Oxford, 1956.
22. Flygare W. H., Goodisman J., J. Chem. Phys., **49**, 3122 (1968).
23. Bonham R. A., Strand T. G., J. Chem. Phys., **40**, 3447 (1964).
24. Ettinger R., Blume P., Patterson A., J. Chem. Phys., **33**, 1597 (1960).
25. Huo W. M., J. Chem. Phys., **43**, 624 (1965).
26. Gierer A., Wirtz K., Z. Naturforsch., **8a**, 532 (1953).

Институт кибернетики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
14/VII 1971

E. LIPPMAA, ABIRA OLIVSON, J. PAST

SÜSINIK-13 SPIN-VÕRE RELAKSATSIOONI UURIMINE ORGAANILISTES ÜHENDITES. II

E. LIPPMAA, ABIRA OLIVSON, J. PAST

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

Carbon-13 spin-lattice relaxation in organic compounds has been investigated in a wide temperature range. It has been shown that spin-lattice relaxation in compounds studied is caused by dipole-dipole interaction with protons (and with deuterons in the very viscous hexadeuterodimethyl sulfoxide) at lower temperatures and by spin-rotation interaction at higher temperatures.