

Э. ЛИППМАА, Я. ПАСТ, А. ОЛИВСОН, Т. САЛУБЕРЕ

ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС УГЛЕРОДА-13. II

Применение метода разделения времени. Исследование ЯМР-спектров углерода-13 при повышенных температурах

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса углерода-13 применялась в основном для исследования связи химических сдвигов с молекулярной структурой органических соединений. Этим методом удалось установить ряд полезных соотношений между химическими сдвигами и некоторыми атомными и молекулярными характеристиками.

Основным методом снятия спектров при этом являлся метод быстрого адиабатического прохождения [1], впервые предложенный Блохом [2].

Не так давно был разработан косвенный метод определения химических сдвигов, который представляет собой вариант двойного резонанса и заключается в передаче модуляции от одного ядра к другому за счет их спин-спинового взаимодействия. Однако этот метод не пригоден при очень слабой спин-спиновой связи и для исследования процессов релаксации C^{13} .

Несмотря на то, что количество данных по химическим сдвигам C^{13} к настоящему времени довольно велико [4], все эксперименты проводились при комнатной температуре либо с чистыми, либо хорошо растворимыми соединениями.

В связи с этим некоторые важные группы соединений совсем не изучены, а исследования по релаксационным явлениям и их влиянию на спектры углерода-13 отсутствуют почти полностью. Встречаются лишь отдельные замечания, в которых подчеркивается увеличение времени релаксации углерода, связанного с дейтерием [5]; а относительно влияния галогенов на времена релаксации вообще высказываются противоречивые мнения [3, 6]. Особенно длинные времена релаксации отмечаются у четвертичного углерода [6]. В молекуле сероуглерода релаксацию относят за счет анизотропного химического сдвига [7]. Отсутствие данных объясняется, безусловно, низкой точностью измерения интенсивности слабых сигналов.

Как при определении химических сдвигов, так и при исследовании релаксационных механизмов большой вклад могут внести исследования в широких диапазонах температур. Используя высокие температуры, можно снимать спектры трудно растворимых соединений. Кроме того, исследование температурной зависимости открывает возможности для анализа релаксационных механизмов.

К сожалению, ни мост, ни скрещенные катушки [4] не допускают работы с переменными и повышенными температурами, так как в этих условиях крайне трудно поддерживать их равновесие.

В связи с отмеченными причинами было решено использовать для снятия спектров углерода метод разделения времени, тем более, что он с успехом применялся как при исследовании протонов [8], так и при измерении T_1 трития методом быстрого адиабатического прохождения [9].

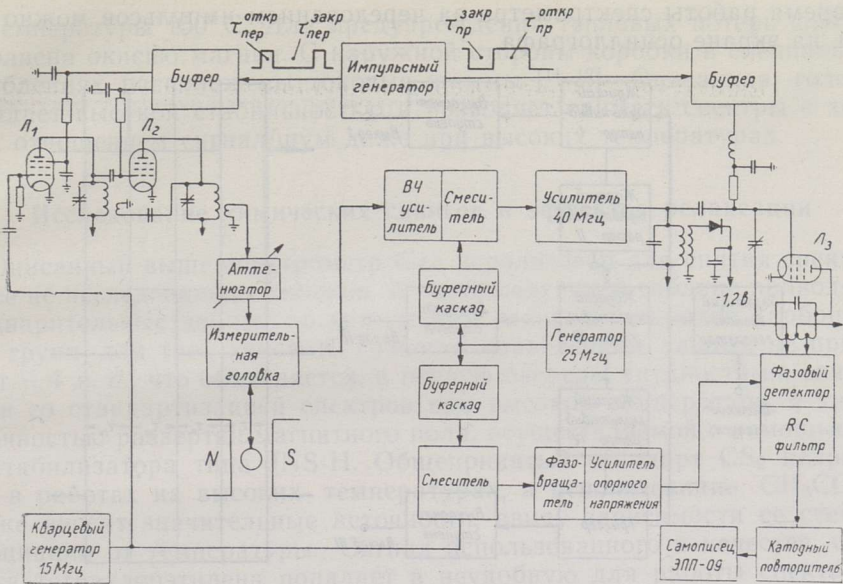


Рис. 1. Блок-схема спектрометра.

Описание аппаратуры

Для разделения времени применялась высокая частота повторения импульсов $\omega_m/2\pi = 6$ кГц, что необходимо для того, чтобы боковые полосы оказались наверняка за пределами спектра. Длина передающего импульса $\tau_{\text{откр пер}}$ составляла примерно 30% от полного цикла, а время, в течение которого приемник был открыт, составило 50% от полного цикла.

Схема спектрометра изображена на рис. 1. Наиболее существенной его частью является генератор импульсов, который применялся и при методе разделения времени в двойном протон-протонном резонансе [10]. Генератор импульсов построен на базе генератора Г5-15 (рис. 2) и состоит в основном из четырех ждущих мультивибраторов, из которых каждый следующий запускается импульсом, получаемым при дифференцировании заднего фронта импульса предыдущего ждущего мультивибратора. Первый ждущий мультивибратор запускается импульсом задающего блокинг-генератора, который имеет внешнюю синхронизацию синусоидальным напряжением. Выходные напряжения первого и третьего ждущих мультивибраторов подаются через выходные ступени с амплитудной регулировкой в спектрометр, при этом импульсы возникают либо одновременно, либо сдвинуты во времени. Длины всех выходных импульсов и промежутков между ними регулируются подбором длин импульсов соответствующих ждущих мультивибраторов. Управляющее напряжение для приемника получается из триггера, который включается в состояние, соответствующее закрытому приемнику, одновременно с открытием передатчика, но переключается в состояние, соответствующее открытому приемнику задним фронтом импульса четвертого ждущего мультивибратора. Длительность импульса четвертого ждущего мультивибратора τ_{IV} задает время, оставленное для окончания переходных процессов в колебательных контурах. Частота повторения импульсов $40 \text{ гц} \div 10 \text{ кГц}$, длина — $2 \text{ мксек} \div 10 \text{ мсек}$, амплитуда — $0 \div 60 \text{ в}$.

Во время работы спектрометра за чередованием импульсов можно следить на экране осциллографа.

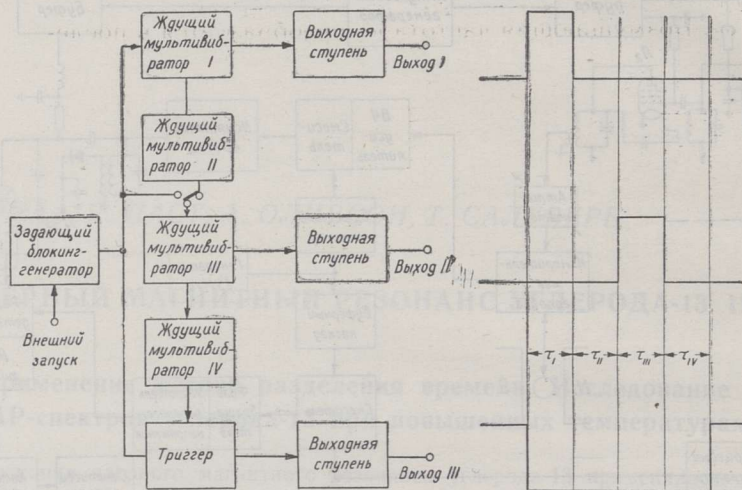


Рис. 2. Блок-схема импульсного генератора.

Выходное напряжение кварцевого генератора, работающего на частоте 15 МГц , усиливается в двухступенчатом усилителе L_1, L_2 , который имеет импульсное управление. Высокочастотные выходные импульсы подаются через аттенюатор в измерительную головку, откуда получаемый сигнал свободной прецессии ядер C^{13} усиливается каскодным усилителем. В двух смесительных каскадах осуществляется сложение частоты 15 МГц с частотой 25 МГц . Полученная частота 40 МГц усиливается в управляемом импульс-генераторе усилителе, описанном ранее [10]. При этом во время передающего импульса и переходного процесса после него приемник закрыт. Опорное напряжение из смесителя подается в высокочастотный фазовый детектор приемника через фазовращатель и усилитель, а выходное напряжение фазового детектора идет через RC -фильтр и катодный повторитель на самописец.

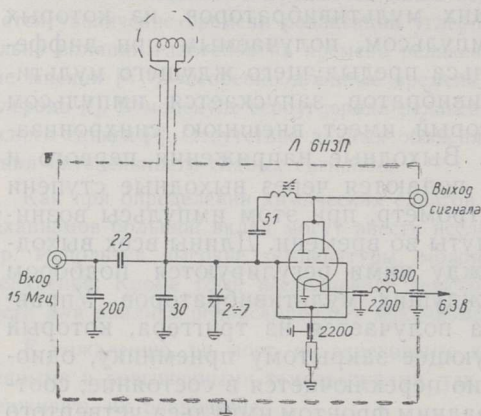


Рис. 3. Схема измерительной головки.

Измерительная головка (рис. 3) представляет собой колебательный контур на частоте 15 МГц , соединенный как с передатчиком, так и с приемником. Контур расположен на проходящей через алюминевую коробку толщиной 32 мм и диаметром 78 мм стеклянной трубке диаметром 16 мм , на которую нанесена спиральная канавка глубиной $0,7 \text{ мм}$ для катушки. Трубка укреплена с помощью силиконовой резины. Катушка закреплена с помощью эпоксидной смолы ЭД-5 с малеиновым ангидридом в качестве отвердителя и имеет относительно

высокий фактор добротности $Q = 140$, несмотря на близость стенок коробки. Катушка может нагреваться с помощью потока горячего воздуха

до температуры $150^{\circ}C$. Для предупреждения тепловых потерь коробка заполнена окисью магния. С наружной стороны коробки в специальных углублениях расположены токовые шиммы [11, 12]. Описанная головка обладает высокой стабильностью и позволяет снимать спектры с хорошим отношением сигнал/шум даже при высоких температурах.

Исследование химических сдвигов и эффектов релаксации

Описанный выше спектрометр был использован для снятия спектров ранее не исследованных хинонов. В нижеследующей таблице приводятся предварительные данные по химическим сдвигам углеродов карбонильных групп для трех хинонов. Точность приведенных данных не превышает ± 4 м. д., что объясняется, в первую очередь, трудностями, связанными со стандартизацией спектров при высокой температуре, а также неточностью развертки магнитного поля, осуществляемой с помощью суперстабилизатора типа JNS-H. Общепринятый стандарт CS_2 неприменим в работах на высоких температурах, а использование CH_3COOH также вносит значительные неточности, ввиду зависимости ее степени ассоциации от температуры. Сигнал использованного в качестве стандарта тетрахлорэтилена попадает в неудобную для работы спектральную область. Неудачным внутренним стандартом является, очевидно, и этиловый спирт, использованный в работе как растворитель. Вопрос стандартизации спектра в настоящее время исследуется.

Из таблицы видно, что здесь наблюдается параллелизм с закономерностями, проявляющимися в инфракрасной спектроскопии карбонильных соединений. В обоих случаях хиноны занимают крайнее место в шкале [13].

На рис. 4 приведен спектр 50%-ного раствора *n*-бензохинона в C_2H_5OH при температуре 75° .

Химические сдвиги группы CO для хинонов

Соединение	δ_{CS_2} м. д. (± 4 м. д.)
Хинон	+ 8
<i>n</i> -Нафтохинон	+11
2-Изобутилантахинон	+12

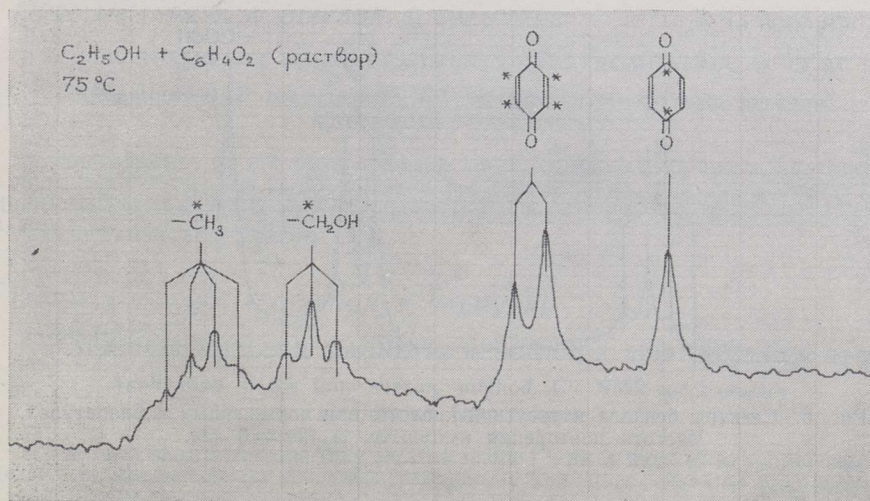


Рис. 4. Спектр раствора бензохинона в этиловом спирте при температуре $75^{\circ}C$. Частота повторения импульсов $\omega_m/2\pi = 6$ кГц.

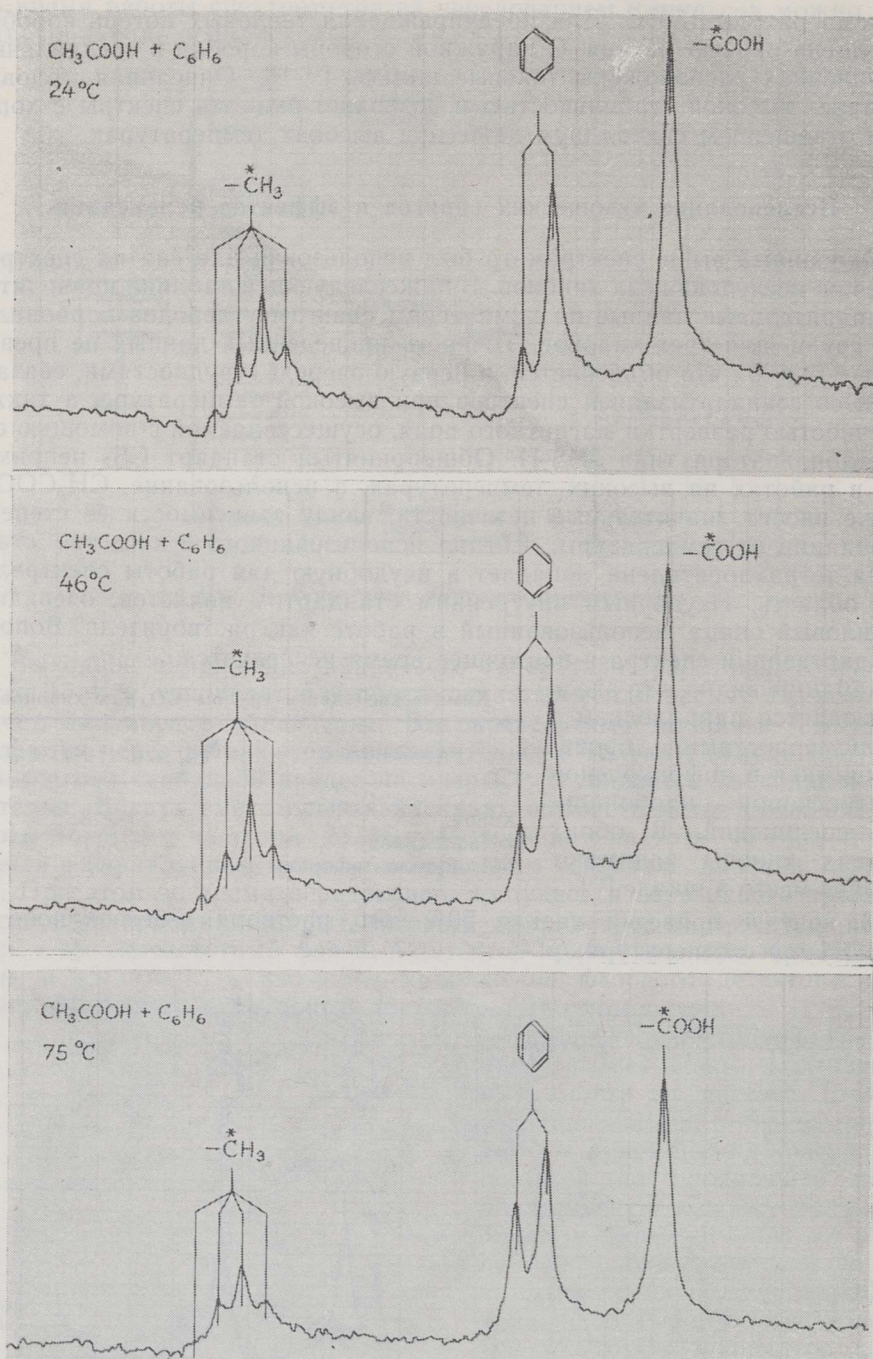


Рис. 5. Спектры бензола и уксусной кислоты при повышенных температурах.
Частота повторения импульсов $\omega_m/2\pi = 6$ кГц.

Влияние температуры сказывается на величине времен релаксации, что влечет за собой изменение относительных интенсивностей компонентов мультиплетов в спектрах. Последнее иллюстрируется на рис. 5, где

хорошо видны изменения относительных интенсивностей компонентов дублета в спектре бензола, снятом при трех различных температурах: 24, 46 и 75°С. При повышении температуры дублет становится более симметричным. Здесь, очевидно, главную роль играет изменение времени релаксации протонов в бензоле при изменении температуры.

Выводы

1. Использование метода разделения времени в спектроскопии углерода-13 весьма эффективно и допускает работу при повышенной температуре.

2. С помощью спектрометра ЯМР для C^{13} с разделением времени и при повышенной температуре получены предварительные данные по химическим сдвигам некоторых хинонов.

3. С помощью спектрометра при использовании указанного метода можно исследовать влияние температуры на релаксацию ядерных спинов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lauterbur P. C., J. Chem. Phys., **26**, 217 (1957).
2. Bloch F., Hansen W. W., Packard M., Phys. Rev., **70**, 474 (1946).
3. Freeman R., Anderson W. A., J. Chem. Phys., **42**, 1199 (1965).
4. Липпмаа Э., Оливсон А., Паст Я., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, **14**, 473 (1965).
5. Spiessicke H., Schneider W. G., J. Chem. Phys., **35**, 731 (1961).
6. Holm C. H., J. Chem. Phys., **26**, 707 (1957).
7. Абрагам А., Ядерный магнетизм, М., 1963, стр. 326.
8. Sands R. H., Ann. of the N.-Y. Acad. Sci., **70** (art. 4.), 780 (1958).
9. Duffy W., Phys. Rev., **115**, 1012 (1959).
10. Липпмаа Э., Паст Я., Пускар Ю., Алла М., Сюгис А., См. настоящий номер журнала, стр. 51.
11. Primas H., Helv. Phys. Acta, **31**, 17 (1958).
12. Benoit H., Sauzade M., Arch. des Sci., **11**, Fasc. spec., 131 (1958).
13. Вест В., Применение спектроскопии в химии, М., 1959.

Институт кибернетики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
6/XI 1965

E. LIPPMAA, J. PAST, A. OLIVSON, T. SALUVERE

SÜSINIIG-13 TUUMARESONANTS-SPEKTROMEETRIA. II

Ajajaotusmeetodi rakendamise. C^{13} tuumaresonants-spektrite uurimine kõrgendatud temperatuuril

Ajajaotusmeetod on C^{13} tuumaresonants-spektromeetrias väga hea eduga kasutatav ja võimaldab C^{13} spektreid uurida kõrgendatud temperatuuril. Töötades 25 ÷ 75°С temperatuuril, mõõdeti mõnede kinoonide karbonüülrühmade süsinike keemilised nihked ja uuriti relaksatsiooniprotsessi bensoolis.

E. LIPPMAA, J. PAST, A. OLIVSON, T. SALUVERE

CARBON-13 NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE SPECTROSCOPY. II

Application of the time sharing method. C^{13} NMR-spectrometry at elevated temperatures

It has been shown that the time sharing method with a high (6 kc) pulse repetition rate is very appropriate for C^{13} NMR-spectrometry and allows elevated temperatures to be used. A pulse spectrometer with a variable temperature head is described. The chemical shifts of some quinone carbonyl carbons were investigated and were found to fall into the +8 ÷ +12 ppm from CS_2 range. Relative intensities of the two lines in benzene doublet were found to have a strong temperature dependence.