

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].



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

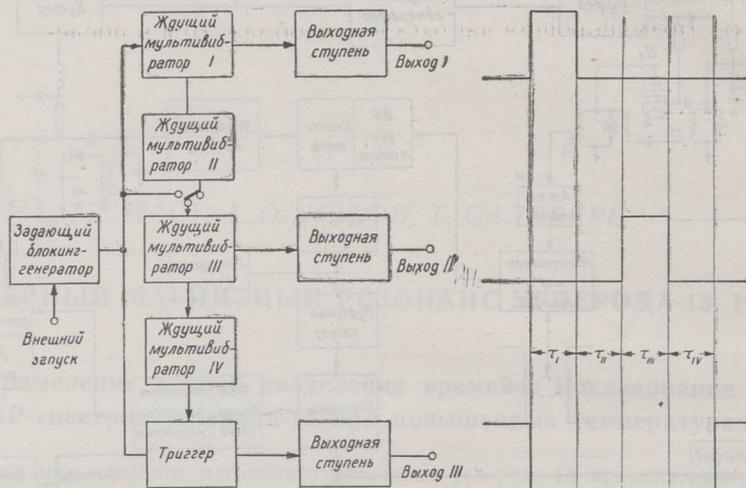


Рис. 2. Блок-схема импульсного генератора.

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.

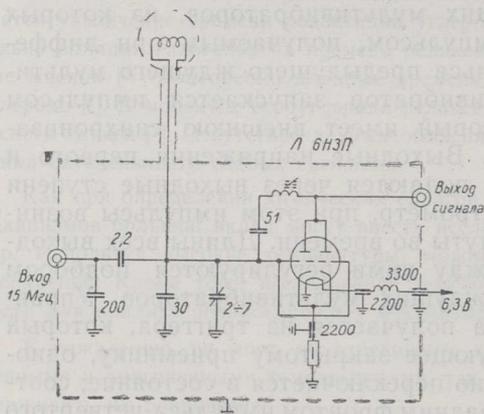


Рис. 3. Схема измерительной головки.

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 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  $\pm 4$  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  $75^{\circ}$ .

Химические сдвиги группы CO для хинонов

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

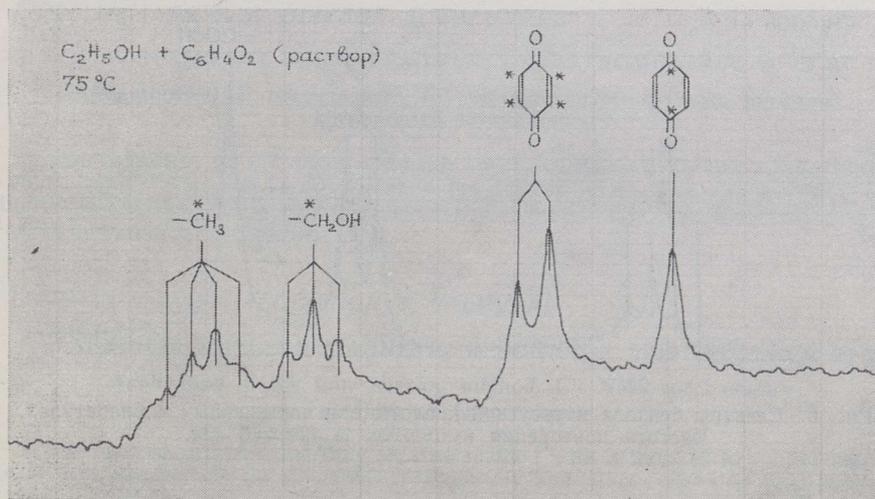


Рис. 4. Спектр раствора бензохинона в этиловом спирте при температуре  $75^{\circ}C$ .  
Частота повторения импульсов  $\omega_m/2\pi = 6$  кгц.

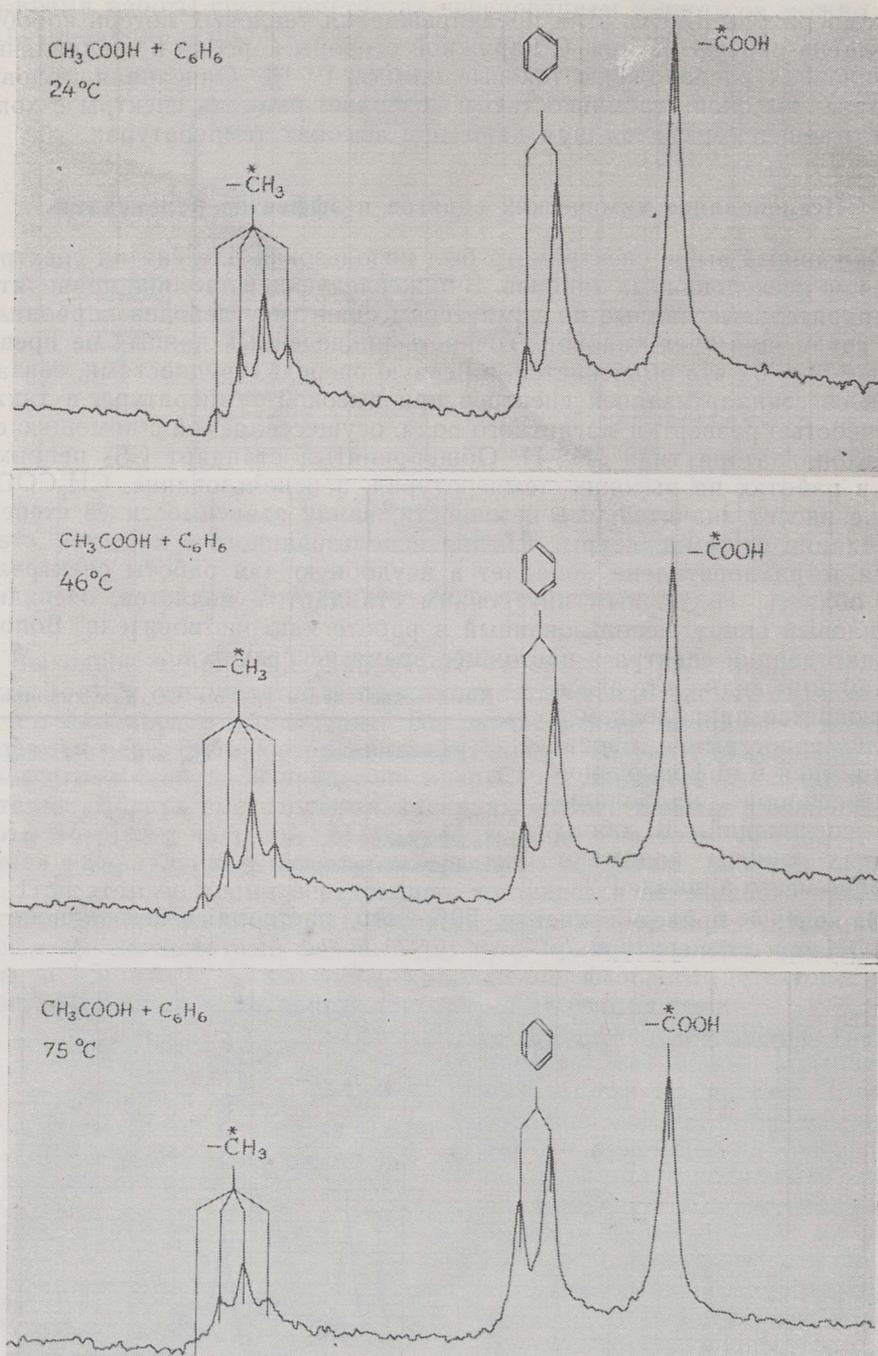


Рис. 5. Спектры бензола и уксусной кислоты при повышенных температурах.  
Частота повторения импульсов  $\omega_m/2\pi = 6$  кГц.

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. Spiesscke 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.