

УДК 543.429.2

ОСОБЕННОСТИ ЯВЛЕНИЯ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ В ПАРАМАГНИТНЫХ КОМПЛЕКСАХ ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРВОЙ ПЕРЕХОДНОЙ ГРУППЫ

В. К. Воронов

PECULIARITIES OF HIGH-RESOLUTION NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE IN PARAMAGNETIC COMPLEXES OF ELEMENTS OF THE FIRST TRANSITION GROUP

V. K. Voronov

В данной статье излагаются особенности явления ядерного магнитного резонанса в парамагнитных системах. Обсуждается характер процессов релаксации с участием спинов неспаренных электронов. Анализируется специфика детектирования спектров ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, трансформированных сверхтонким взаимодействием. На конкретных примерах иллюстрируются возможности использования специфики явления ядерного магнитного резонанса в парамагнитных системах для изучения строения и динамики парамагнитных комплексов, прежде всего, элементов первой переходной группы. Отмечается необходимость дальнейших исследований, направленных на расширение наших представлений о характере электронно-ядерных взаимодействий в различных по природе парамагнитных системах.

The paper lists the peculiarities of nuclear magnetic resonance in paramagnetic systems. The character of relaxation processes with spins of unpaired electrons is discussed. The author analyzes the specifics of detecting high-resolution nuclear magnetic resonance spectra transformed by hyperfine interaction. Particular examples are provided to illustrate the opportunities of using specific nuclear magnetic resonance in paramagnetic systems for studying the composition and dynamics of paramagnetic complexes, mostly elements of the first transition group. The author notes the necessity of further researches directed at expanding our knowledge of the character of electronic-nuclear interactions in paramagnetic systems of different nature.

Ключевые слова: ядерный магнитный резонанс, парамагнитные системы, сверхтонкое взаимодействие, метод парамагнитных добавок.

Keywords: nuclear magnetic resonance, paramagnetic systems, hyperfine interaction, method of paramagnetic additions.

Введение

Вскоре после открытия явления ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в конденсированных средах стало ясно, что оно ляжет в основу мощного метода исследования строения вещества и его свойств. Многочисленные публикации, описывающие применение ЯМР в различных областях исследований, подтвердили это. Высокая эффективность использования ЯМР для решения самых разнообразных задач, связанных с исследованием строения и поведения многоэлектронных (молекулярных) систем, обусловлена прогрессом как техники спектроскопии ЯМР, так и достижениями в изучении самого явления. Что касается последнего, то подтверждением тому служит раздел исследований, основанный на анализе спектров ЯМР, трансформированных электронно-ядерным или сверхтонким взаимодействием (СТВ) между нескомпенсированным электронным спином (неспаренными электронами) и резонирующими ядрами. Как правило, имеются ввиду комплексы, специфика которых определяется электронами на d - или f -орбиталях. В частности, было показано, что изучение ЯМР в парамагнитных комплексах позволяет получать ценную информацию о строении молекул.

Несмотря на существенный прогресс, достигнутый к настоящему времени в исследовании особенностей явления ЯМР в парамагнитных соединениях, имеется ряд проблем, требующих их дальнейшего изучения. В немалой степени это связано с тем, что исследования СТВ методами ЯМР все еще остаются немногочисленными из-за ограниченного числа пара-

магнитных систем, в которых можно изучать электронно-ядерные взаимодействия по спектрам ЯМР высокого разрешения с использованием существующих методик. Можно поэтому утверждать, что целые классы парамагнитных комплексов, содержащие в своем составе в качестве лигандов различные гетероатомные соединения, ждут своей очереди с целью изучения в них природы СТВ.

В данной работе на конкретных примерах иллюстрируются возможности использования специфики явления ЯМР в парамагнитных системах для изучения строения и динамики молекулярных (многоэлектронных) систем. В нем отдано предпочтение парамагнитным комплексам элементов первой переходной группы.

ЯМР в парамагнитных системах

Причину специфики явления ЯМР в парамагнитных системах можно пояснить следующим образом (см. [1 – 2; 4 – 6; 8; 10 – 11] и приведенную там литературу). Если резонирующее ядро (например, протон) входит в состав парамагнитной молекулы, т. е. молекулы, имеющей нескомпенсированный электронный спиновый момент, то оно подвергается дополнительному магнитному влиянию со стороны электронного спина. Это приводит к уширению, а также к парамагнитным сдвигам (контактным и псевдоконтактным) резонансных линий по сравнению с шириной и положением линий в спектрах ЯМР некоординированных молекул.

Контактный сдвиг наблюдается в тех случаях, когда вероятность пребывания неспаренного электрона в месте расположения резонирующего ядра отлична от нуля. Этот сдвиг пропорционален константе протон-электронного взаимодействия и (в случае незначительного спин-орбитального взаимодействия) определяется выражением [1, 3]:

$$\omega_k = -A \frac{\gamma_e g \beta S(S+1)}{\gamma_n 3kT}, \quad (1)$$

где γ_e и γ_n – гиромагнитные отношения для протона и резонирующего ядра; g – есть g – фактор парамагнитного соединения; S – спин комплекса; β – магнетон Бора; T – абсолютная температура; k – постоянная Больцмана; A – константа контактного сверхтонкого взаимодействия.

Значение A , которое может быть как положительным, так и отрицательным, определяется магнитным моментом неспаренных электронов парамагнитной частицы и ориентацией неспаренного электрона на данном ядре. Согласно формуле Ферми:

$$A = \frac{4}{3} \pi g \beta g_n \beta_n \rho(N), \quad (2)$$

где g_n – ядерный g – фактор; β_n – ядерный магнетон; $\rho(N)$ – плотность неспаренного электронного спина на резонирующем ядре. Попадание неспаренного электрона с координирующего иона на лиганды и распространение по молекуле лиганда (т. е. механизм его делокализации) определяется спецификой электронного строения парамагнитного комплекса.

Псевдоконтактный сдвиг обуславливается диполь-дипольным сверхтонким взаимодействием между магнитными моментами неспаренного электрона и резонирующих ядер. В неявном виде этот сдвиг определяется выражением [8; 10 – 11]:

$$\omega_p = \frac{const}{T} f(g) f(\varphi, r). \quad (3)$$

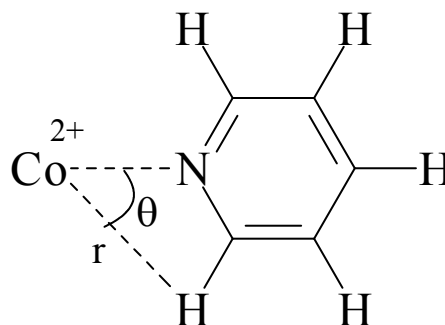
Здесь сомножители $f(g)$ и $f(\varphi, r)$ определяются магнитной анизотропией и геометрией комплекса соответственно. Явный вид этих функциональных зависимостей, а, следовательно, величина и знак ω_p зависит от типа симметрии парамагнитного комплекса, а также от природы координирующего иона.

Для случая хаотически движущегося в растворе парамагнитного иона, электрическое поле вокруг которого обладает аксиальной симметрией, псевдоконтактный сдвиг определяется формулой Мак-Коннелла – Робертсона (здесь имеются в виду парамагнитные комплексы элементов группы железа) [8; 11]:

$$\omega_p = \frac{\beta^2 (S+1) (3 \cos^2 \theta - 1) (g_{||} - g_{\perp}) (g_{||} + 2g_{\perp})}{27kTr^3}, \quad (4)$$

здесь θ – угол между осью симметрии и радиусом-вектором, направленным от центра координации иона

к протону; r – величина радиуса-вектора (расстояние между парамагнитным ионом и резонирующим ядром); $g_{||}$ и g_{\perp} – значения электронного g – фактора в направлении, параллельном и перпендикулярном оси симметрии. Ниже приведена схема, на которой приведен фрагмент парамагнитного комплекса кобальта и которая иллюстрирует использование выражения (4) для расчета значений ω_p .



Нетрудно видеть, что псевдоконтактные сдвиги характеризуют пространственную структуру парамагнитной молекулы. Поэтому они могут быть использованы (и используются) при решении различного рода структурных задач.

Время релаксации (T_M) резонирующего ядра в координационной сфере парамагнитного комплекса (а значит, и ширина Δ резонансного сигнала в спектре ЯМР) может быть задано следующим выражением [2; 8; 11]:

$$1/T_M = \Delta = Br^{-6} + C(\delta_k)^2, \quad (5)$$

где δ_k – наблюдаемый контактный сдвиг резонансной линии; B и C – постоянные для исследуемого образца при данной температуре.

Для комплекса, в котором контактное взаимодействие не проявляется, время релаксации ядра определяется расстоянием r от координирующего иона до резонирующего ядра молекулы лиганда:

$$1/T_M = Br^{-6}. \quad (6)$$

Изучение явления ЯМР в парамагнитных системах позволяет получать важную информацию о строении многоэлектронных систем. Этот факт становится очевидным, если принять во внимание то, что выражения (1) – (6), определяющие параметры спектров ЯМР парамагнитных систем, явным образом связаны с электронной и пространственной структурой молекул. Парамагнитные сдвиги много больше химических сдвигов в спектрах диамагнитных соединений и кроме того, обладают характерной температурной зависимостью. Для парамагнитных веществ возможны разнообразные по природе релаксационные эффекты, что существенно расширяет возможности ЯМР как метода исследования. В частности, изучение температурной зависимости парамагнитных сдвигов и уширений сигналов позволяет находить термодинамические параметры процесса комплексообразования в растворе, изучать стехиометрию комплексов, а также механизмы лигандного обмена.

Несмотря на существенный прогресс, достигнутый к настоящему времени в исследовании особенностей явления ЯМР в парамагнитных соединениях, имеется ряд проблем, требующих их дальнейшего изучения. В немалой степени это связано с тем, что исследования СТВ методами ЯМР все еще остаются сравнительно немногочисленными из-за ограниченного числа парамагнитных систем, в которых можно изучать электронно-ядерные взаимодействия по спектрам ЯМР высокого разрешения с использованием существующих методик. Фактически целые классы парамагнитных комплексов, содержащие в своем составе в качестве лигандов различные гетероатомные соединения, ждут своей очереди с целью изучения в них природы электронно-ядерных взаимодействий по спектрам ЯМР высокого разрешения.

Следует отметить, что применение современных ЯМР-спектрометров позволяет записывать спектры высокого разрешения парамагнитных систем в широких спектральных диапазонах (порядка 400 м. д. для ^1H и 2000 м. д. для ^{13}C). Быстродействующие рабочие станции таких спектрометров способны обрабатывать большие массивы двумерных спектров, что сделало возможным (по крайней мере, в принципе) отнесение резонансных сигналов. Использование температурных приставок

позволяет проводить сложные динамические исследования с участием парамагнитных систем.

Почему далеко не все парамагнитные системы (парамагнитные комплексы, радикалы) можно изучать с использованием ЯМР высокого разрешения? Выше уже отмечалось, что СТВ приводит к трансформации спектров ЯМР с индуцированием в них парамагнитных сдвигов и уширений резонансных сигналов, которые как раз и служат источником информации о строении молекулярных систем. Но в то же время именно парамагнитные уширения делают проблематичной задачу детектирования спектров ЯМР индивидуальных парамагнитных частиц. Особенно это относится к сигналам ЯМР от атомов углерода, азота, других атомов, которые составляют остов молекулы. Например, уширение сигналов от протонов могут достигать сотни и даже тысячи герц. Что касается углеродных сигналов, то они могут уширяться на столько (по крайней мере, часть из них), что их детектирование становится вообще проблематичным.

На рис. 1 приведен спектр ЯМР ^{13}C комплекса кобальта с 1-винилимидазолом (ВИМ), записанный без развязки от протонов при комнатной температуре, а на рис. 2 – спектр не координированной молекулы ВИМ с развязкой от протонов.

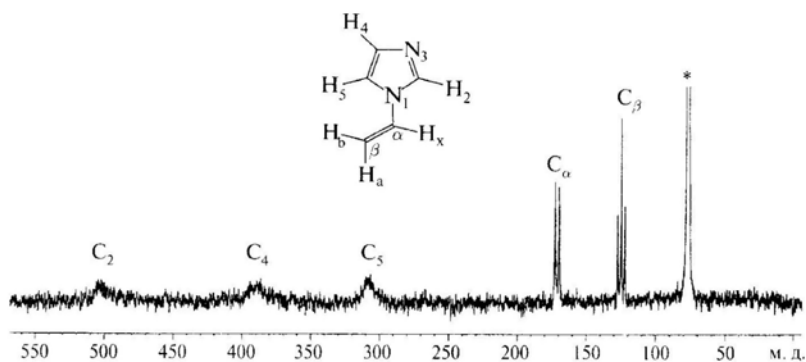


Рис. 1. Спектр ЯМР ^{13}C комплекса $(\text{ВИМ})_4\text{CoCl}_2$ при $T = 300\text{ K}$, растворитель CDCl_3

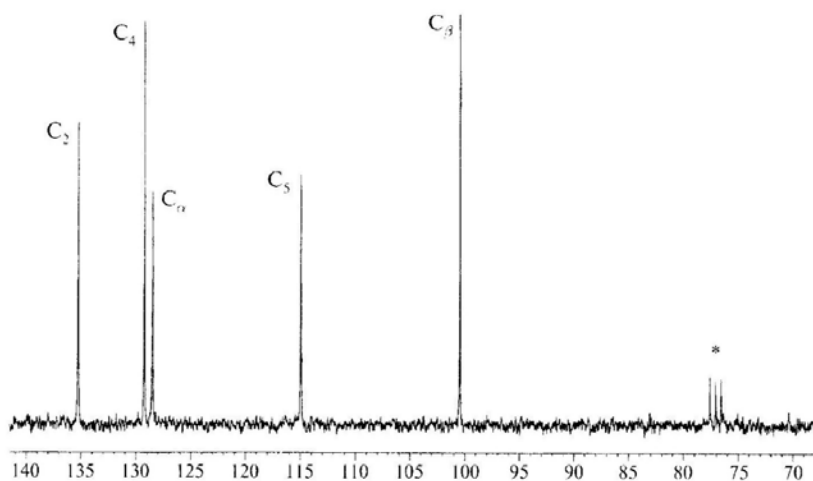


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{13}C 1-винилимидазол

Здесь звездочкой отмечены остаточные сигналы растворителя. Как следовало ожидать, в спектре содержится пять сигналов. Сигнал атома C_α винильной группы представлен дублетом вследствие спин-спиновой связи с протоном H_X , а сигнал атома C_β – триплетом из-за спин-спинового взаимодействия с протонами H_A и H_B . Атомы углерода имидазольного цикла обуславливают появление трех сильно уширенных сигналов, существенно смещенных также относительно положения в спектре ^{13}C ЯМР некоординированной молекулы ВИМ (рис. 2). Наиболее широким из них оказывается слабополюсный сигнал атома C_2 с $\Delta \sim 1200$ Гц.

Метод парамагнитных добавок

Очень часто указанную выше трудность, обуславливаемую парамагнитным уширением, можно, оказывается, обойти, если записывать спектры ЯМР комплексов при избыточном содержании молекул лигандов в образце. Причем концентрация лигандов по отношению к таковой парамагнитного иона может превышать в несколько сот раз! В результате быстрого обмена молекул между координационной сферой комплекса и свободным лигандом наблюдаемый спектр оказывается усредненным и содержащим, в частности, информацию о СТВ в изучаемом парамагнитном соединении [1]. В основе этой методики лежит учет влияния эффектов обмена на вид спектра ЯМР. Из теории ЯМР хорошо известно, что в случае участия протона Н в быстром обмене вида $HA + B \rightleftharpoons HB + A$ наблюдаемый сдвиг его сигнала определяется выражением: $\delta_H = P_A \delta_A + P_B \delta_B$, где P_A и P_B – молярные доли H_A и H_B ; δ_A и δ_B – химические сдвиги сигнала протона в окружении А и В. В нашем случае:

$$\begin{aligned} \delta_H &= P_C \delta_C + P_M \delta_M = \\ &= \delta_C + (\delta_M - \delta_C) P_M = \delta_C + \omega P_M, \\ \delta_M - \delta_C &= \omega, \quad P_C + P_M = 1, \end{aligned}$$

где подстрочный индекс C относится к свободной, а M – к координированной с парамагнитным ионом молекулы.

Описанный выше метод парамагнитных добавок впервые был применен в структурных исследованиях для расшифровки спектров ПМР метильных производных пиразолов, а также ВИМ и 1-этилимидазола (ЭИМ) [3; 16]. Отнесение сигналов протонов в спектрах ВИМ и ЭИМ основывалось на оценке парамагнитных уширений и сдвигов резонансных линий. Эксперименты проводились при избыточном содержании лигандов в образце. Выполненные исследования иллюстрирует рис. 2, на котором приведена зависимость уширения сигналов протонов имидазольного кольца ВИМ с добавкой парамагнитного комплекса $NiCl_2 \cdot 4ВИМ$.

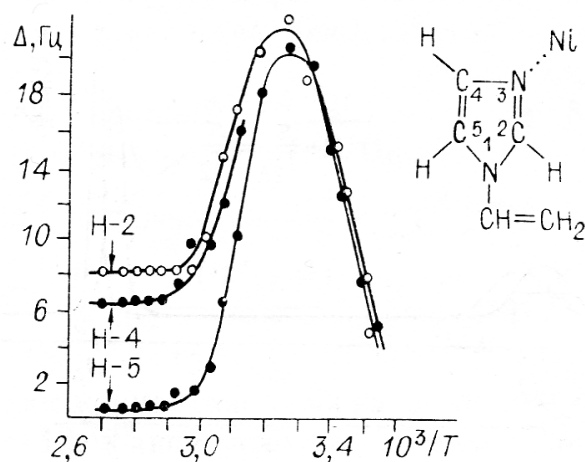
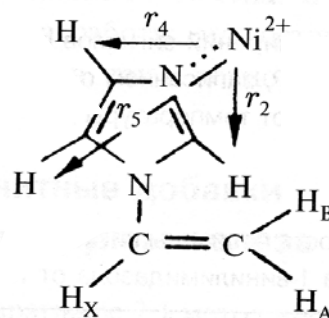


Рис. 2. Зависимость уширенных сигналов протонов имидазольного цикла ВИМ в спектре ПМР, записанном с парамагнитной добавкой, от температуры

Для интерпретации экспериментальных данных оценивались отношения

$$(r_5/r_2)^6, (r_5/r_4)^6, (r_4/r_2)^6,$$

для чего использовались данными о геометрии имидазола, а также значениями ионного радиуса Ni^{2+} и ван-дер-ваальсова радиуса азота.



Оказалось, что $(r_5/r_2)^6 = 24$, $(r_5/r_4)^6 = 14$, $(r_4/r_2)^6 < 2$.

Так как в наиболее слабом поле резонирует протон H-2, то в спектре некоординированного 1-винилимидазола сигналы кольцевых протонов располагаются в таком порядке: $\delta_2 > \delta_5 > \delta_4$.

В работах [9; 12 – 15] приведены другие примеры эффективного использования особенностей явления ЯМР в парамагнитных комплексах элементов первой переходной группы для изучения строения и динамики многоэлектронных (молекулярных) систем.

Заключение

Современное состояние теории СТВ позволяет смотреть с оптимизмом на метод, основанный на использовании спектров ЯМР, трансформированных электронно-ядерным или сверхтонким взаимодействием. В самом деле, совместное применение СТВ и других приемов анализа спектров может существенно по-

вышать их информативность. Самостоятельное же использование факта явной зависимости парамагнитных сдвигов и ширины сигналов от пространственного и электронного строения парамагнитных комплексов позволяет получать нередко уникальную информацию о строении и динамике вещества на молекулярном уровне из спектров ЯМР высокого разрешения.

Если иметь в виду проблемы, относящиеся к СТВ и требующие обсуждения, то следует указать на необходимость проведения исследований, направленных на расширение наших представлений о характере электронно-ядерных взаимодействий в различных по природе парамагнитных комплексах. Важным являет-

ся продолжение исследований природы контактных парамагнитных сдвигов и уширений сигналов на основе совместного использования ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C . Если спектры ЯМР ^{13}C несут ценную информацию об особенностях молекулярного строения углеродного скелета органических соединений и их комплексов, то сигналы от ядер атома водорода, которые находятся на периферии молекулы, делают спектральную информацию более полной. Многообещающим направлением в подобных исследованиях может стать моделирование СТВ с использованием теоретических, в том числе неэмпирических квантово-химических расчетов.

Литература

1. Воронов В. К. Метод парамагнитных добавок в спектроскопии ЯМР. Новосибирск: Наука, 1989. 168 с.
2. Воронов В. К. Парамагнитные реагенты для изучения строения органических лигандов // Успехи химии. 1974. № 3(43). С. 432 – 454.
3. Воронов В. К., Ивлев Ю. Н., Домнина Е. С., Скворцова Г. Г. Отнесение резонансных линий в спектрах протонного магнитного резонанса N-винил- и N-этилимидазола // Химия гетероциклических соединений. 1971. № 10. С. 1416 – 1420.
4. Воронов В. К., Кейко В. В., Московская Т. Э. Парамагнитные реагенты для изучения строения гетероатомных соединений по спектрам ЯМР // Журнал структурной химии. 1977. № 5(18). С. 917 – 952.
5. Воронов В. К., Московская Т. Э., Глухих В. И., Резвухин А. И., Домнина Е. С., Скворцова Г. Г. Исследование парамагнитных комплексов элементов группы железа с 1-винилимидазолом по спектрам ЯМР // Координационная химия. 1979. № 2(5). С. 218 – 227.
6. Воронов В. К., Ушаков И. А. Ядерный магнитный резонанс высокого разрешения в парамагнитных комплексах // Успехи химии. 2010. № 10(79). С. 915 – 927.
7. Воронов В. К., Ушаков И. А., Байкалова Л. В. ЯМР парамагнитных комплексов 1-винилимидазола с элементами группы железа // Известия Академии наук. Серия химическая. 2005. № 6. С. 1430 – 1432.
8. Итон Д. Р., Филипс В. Д. Ядерный магнитный резонанс в парамагнитных комплексах // Журнал структурной химии. 1968. № 1(9). С. 153 – 183.
9. Сагдеев Р. З., Воронов В. К., Подоплелов А. В., Ушаков И. А., Чемезов А. Н., Фурсова Е. Ю., Фокин С. В., Романенко Г. В., Резников В. А., Овчаренко В. И. Особенности спектров ЯМР гетероспиновых комплексов // Известия РАН. Серия химическая. 2001. № 11. С. 1986 – 1994.
10. Bleany B. NMR shifts in solution due to lanthanide ions // J. Magn. Res. 1972. № 1(6). P. 91 – 100.
11. NMR in paramagnetic molecules: principles and applications / Eds. La Mar G. N., Horrocks W. De W., Holm R. H. N. Y.: Acad. Press, 1973. 519 p.
12. Voronov V. K., Ushakov I. A., Dambinova A. S. Peculiarities of molecular structure of 1-vinylimidazole: High resolution NMR study // Journal of Molecular Structure. 2013. № 1048. P. 210 – 213.
13. Voronov V. K., Ushakov I. A., Dambinova A. S., Kim De Chan. The NMR study of long-range spin-spin coupling: Peculiarities of molecular structure of N-vinylpyrazole derivatives // Journal of Molecular Structure. 2014. № 1075. P. 542 – 545.
14. Voronov V. K., Ushakov I. A., Grishmanovskii D. S., Cherkasov V. K. Changes in the NMR characteristic of 3,6-di-tert-butylquinone on formation of paramagnetic complexes // Magn. Reson. Chem. 2013. № 4(51). P. 636 – 640.
15. Voronov V. K., Ushakov I. A., Shmelev V. V., Sagdeev D. R. Peculiarities of intramolecular exchange and valence tautomerism in metal semiquinolates determined by high-resolution NMR spectroscopy // Magn. Reson. Chem. 2012. № 5(50). P. 350 – 356.
16. Zaev E. E., Voronov V. K., Shwartsberg V. S., Vasilevsky S. F., Molin Yu. N., Kotljarevsky I. L. Application of paramagnetic additions to the structure determination of some pyrazoles by NMR // Tetrahedron Letters. 1968. № 5. С. 617 – 622.

Информация об авторе:

Воронов Владимир Кириллович – доктор химических наук, профессор кафедры информатики Иркутского государственного технического университета, voronov@istu.edu.ru.

Vladimir K. Voronov – Doctor of Chemistry, Professor at the Department of Informatics, Irkutsk State Technical University.

Статья поступила в редколлегию 16.12.2014 г.