

Ядерный магнитный резонанс высокого разрешения в парамагнитных комплексах

В.К.Воронов, И.А.Ушаков

Иркутский государственный технический университет
664074 Иркутск, ул. Лермонтова, 83, факс (395) 240–5100

Рассмотрены особенности явления ядерного магнитного резонанса в парамагнитных системах. Проанализирована специфика детектирования спектров ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, трансформированных сверхтонким взаимодействием. На конкретных примерах показаны возможности использования особенностей явления ядерного магнитного резонанса в парамагнитных комплексах для изучения строения и динамики многоэлектронных систем. Отмечена необходимость дальнейших экспериментальных исследований природы парамагнитных сдвигов (особенно контактных) сигналов ядерного магнитного резонанса не только ^1H и ^{13}C , но и других ядер.

Библиография — 65 ссылок.

Оглавление

I. Введение	915
II. Ядерный магнитный резонанс в парамагнитных системах	916
III. Метод парамагнитных добавок	919
IV. Ядерный магнитный резонанс в гетероспиновых комплексах	922
V. Заключение	927

I. Введение

Вскоре после открытия явления ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в конденсированных средах стало ясно, что оно составит основу мощного метода исследования строения вещества и его свойств. Многочисленные публикации, описывающие применение ЯМР в различных областях, подтвердили это. Высокая эффективность использования ЯМР для решения разнообразных задач, связанных с исследованием строения и поведения многоэлектронных (молекулярных) систем, обусловлена как прогрессом в области разработки технических устройств, применяющихся в спектроскопии ЯМР, так и достижениями в теоретическом изучении самого явления. Последнее подтверждается, например, развитием исследований, основанных на анализе спектров ЯМР, трансформированных электронно-ядерным или сверхтонким взаимодействием между нескомпенсированным электронным спином (неспаренными электронами) и резонирующими ядрами. Как правило, такие исследования проводятся на

веществах, 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 в области изучения особенностей ЯМР в парамагнитных соединениях, имеется ряд нерешенных проблем. В немалой степени это связано с тем, что исследования сверхтонкого взаимодействия (СТВ) методом ЯМР все еще немногочисленны из-за ограниченного числа парамагнитных систем, в которых можно изучать электронно-ядерные взаимодействия по спектрам ЯМР высокого разрешения с использованием существующих методик. Поэтому можно утверждать, что целые классы парамагнитных комплексов, содержащие в качестве лигандов различные гетероатомные соединения, «ждут своей очереди» для изучения в них природы СТВ.

В данном обзоре на конкретных примерах показаны возможности использования специфики явления ЯМР в парамагнитных системах для изучения строения и динамики молекулярных систем. Предпочтение отдано парамагнитным комплексам элементов первой переходной группы. Следует подчеркнуть, что успех использования особенностей явления ЯМР в парамагнитных системах для решения задач, связанных со строением и динамикой молекул, во многом обусловлен степенью изучения механизмов СТВ и процессов релаксации в анализируемой молекулярной системе. Обзорные статьи, обобщающие материал в данной области в последние, по крайней мере, 20 лет не публиковались.

В.К.Воронов. Доктор химических наук, профессор ИрГТУ.
Телефон: (395)240–5175, e-mail: voronov@istu.edu

И.А.Ушаков. Кандидат химических наук, доцент того же университета. Телефон: (395)240–5175, e-mail: nmr@istu.edu
Область научных интересов авторов: спектроскопия ЯМР высокого разрешения, квантовая химия, теория химической связи.

Дата поступления 23 апреля 2010 г.

II. Ядерный магнитный резонанс в парамагнитных системах

Особенности явления ЯМР в парамагнитных системах можно пояснить следующим образом (см. работы¹⁻⁷ и приведенную в них библиографию). 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, если вероятность пребывания неспаренного электрона в месте расположения резонирующего ядра отлична от нуля. Этот сдвиг (ω_c) пропорционален константе протон-электронного взаимодействия (A) и в случае незначительного спин-орбитального взаимодействия определяется выражением^{1,3}

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

где γ_e и γ_n — гиромагнитные отношения для электрона и резонирующего ядра, g — так называемый g -фактор парамагнитного соединения, β — магнетон Бора, S — спин комплекса, k — постоянная Больцмана, T — температура.

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. Переход неспаренного электрона с координирующего иона на лиганды и «распространение» по молекуле лиганда (т.е. механизм делокализации) определяются спецификой электронного строения парамагнитного комплекса.

Псевдоконтактный сдвиг обусловлен диполь-дипольным сверхтонким взаимодействием между магнитными моментами неспаренного электрона и резонирующих ядер. В неявном виде этот сдвиг определяется выражением¹⁻³

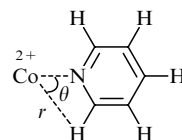
$$\omega_p = \frac{\text{const}}{T} f(g) f(\phi, r). \quad (3)$$

Здесь множители $f(g)$ и $f(\phi, r)$ (ϕ и r — полярные координаты) определяются магнитной анизотропией и геометрией комплекса соответственно. Явный вид этих функциональных зависимостей, а следовательно, величина и знак ω_p , зависят от типа симметрии парамагнитного комплекса, а также от природы координирующего иона.

Для парамагнитного иона, хаотически движущегося в растворе, электрическое поле вокруг которого обладает аксиальной симметрией, псевдоконтактный сдвиг определяется формулой Мак-Коннелла – Робертсона (здесь имеются в виду парамагнитные комплексы элементов подгруппы железа)^{1,3}

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

где θ — угол между осью симметрии и радиусом-вектором, направленным от центра координации иона к протону; r — расстояние между парамагнитным ионом и резонирующим ядром (радиус-вектор); $g_{\parallel}$ и $g_{\perp}$ — значения электронного g -фактора в направлениях, параллельном и перпендикулярном оси симметрии. Ниже приведен фрагмент парамагнитного комплекса кобальта, на котором обозначены величины r и θ , входящие в выражение (4).



Нетрудно видеть, что псевдоконтактные сдвиги характеризуют пространственную структуру парамагнитной молекулы, поэтому их используют при решении различного рода структурных задач.

Время релаксации (T_M) резонирующего ядра в координационной сфере парамагнитного комплекса (а значит, и ширина резонансного сигнала (A) в спектре ЯМР) может быть задано следующим выражением:^{1,3,4}

$$\frac{1}{T_M} = A = Br^{-6} + C(\delta_c)^2, \quad (5)$$

где B и C — постоянные для исследуемого образца при данной температуре, δ_c — наблюдаемый контактный сдвиг резонансной линии.

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

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

При изучении явления ЯМР в парамагнитных соединениях получают важную информацию о строении многоэлектронных систем. Этот факт становится очевидным, если принять во внимание, что выражения (1)–(6), определяющие параметры спектров ЯМР парамагнитных систем, явным образом связаны с электронным строением и пространственной структурой молекул. Парамагнитные сдвиги много больше химических сдвигов в спектрах диамагнитных соединений и, кроме того, обладают характерной температурной зависимостью. В парамагнитных веществах возможно проявление разнообразных по природе релаксационных эффектов, что существенно расширяет возможности ЯМР как метода исследования. В частности, с помощью температурной зависимости парамагнитных сдвигов и уширений сигналов можно находить термодинамические параметры комплексообразования в растворе, изучать стехиометрию комплексов, а также механизмы лигандного обмена. Ниже приведены примеры,[†] иллюстрирующие возможности ис-

[†] Примеры взяты из практики авторов данного обзора. Что касается других (сравнительно немногочисленных) работ в этой области, то с ними можно познакомиться по публикациям, список которых включен в данный обзор.

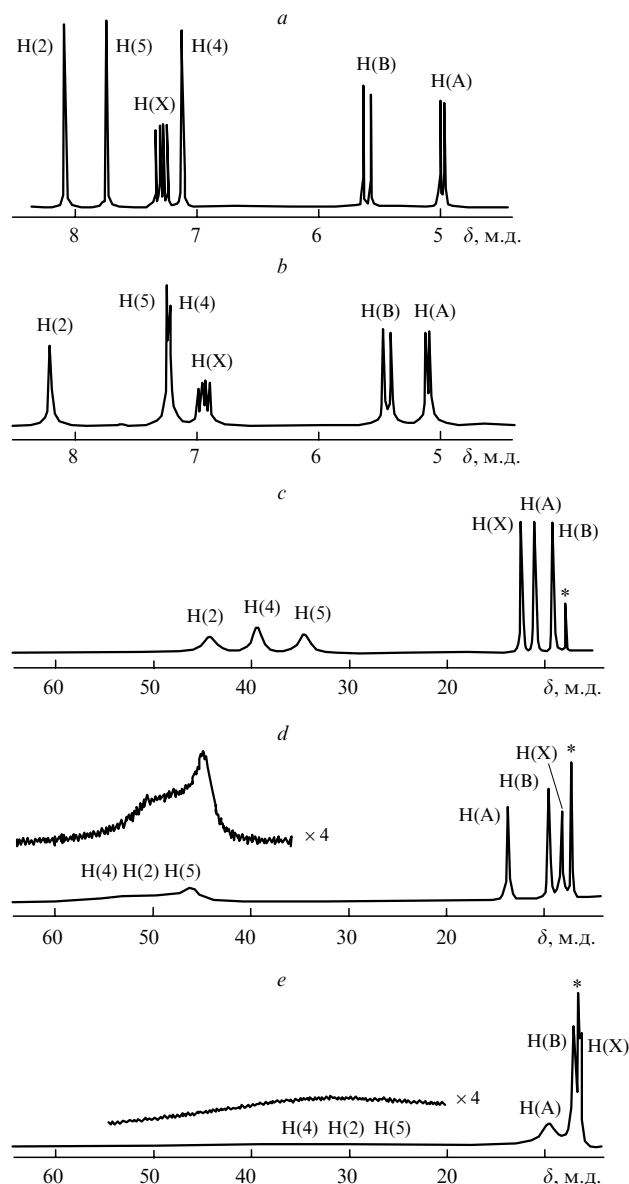


Рис. 1. Спектры ЯМР ^1H (в CDCl_3) 1-винилимидазола (а), диамагнитного комплекса VIm с ZnCl_2 (b), парамагнитных комплексов VIm с CoCl_2 (c), NiCl_2 (d), CuCl_2 (e).

Здесь и на других рисунках звездочкой отмечены сигналы растворителя.

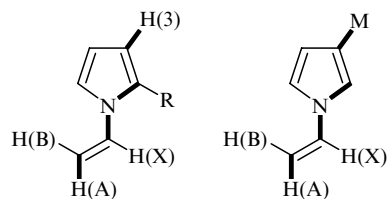
пользования спектров ЯМР, трансформированных электронно-ядерным взаимодействием, для изучения строения молекул.

Прежде всего необходимо проиллюстрировать разнообразие характера трансформации спектров ЯМР под влиянием электронно-ядерных или сверхтонких взаимодействий. На рис. 1 приведены спектры ЯМР ^1H комплексов 1-винилимидазола (VIm) с CoCl_2 , NiCl_2 и CuCl_2 (см.⁸). Для сравнения представлены спектры диамагнитного аналога указанных комплексов — $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{VIm}$, а также спектр 1-винилимидазола. Видно, что два верхних спектра (спектры диамагнитных образцов) сильно отличаются от остальных (спектров парамагнитных соединений).

Еще одно наблюдение: спектры комплексов кобальта, никеля и меди также имеют свои особенности. В самом

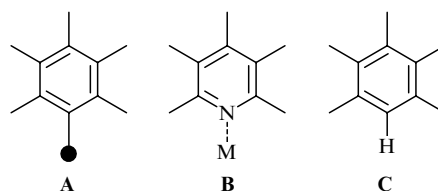
деле, в спектре комплекса кобальта присутствуют сигналы всех шести протонов молекулы VIm. Что касается спектров комплексов никеля и особенно меди, то отдельные сигналы в них соответствуют протонам винильной группы. Сигналы протонов имидазольного кольца (H(2), H(4), H(5)), налагаясь друг на друга, приводят к появлению плохо разрешенного (в комплексе никеля) или совсем неразрешенного и очень широкого (в комплексе меди) сигнала. Это обусловлено тем, что время релаксации электронного спина в обсуждаемых парамагнитных комплексах существенно различно. Наиболее короткое оно у комплекса кобальта (порядка $10-12$ с), больше у комплекса меди (порядка 10^{-9} с). Чем меньше указанное время, тем короче контакт резонирующих ядер с нескомпенсированным электронным спином. В конечном счете, естественно, и трансформация спектра ЯМР будет менее выражена, что и имеет место в обсуждаемых здесь спектрах. Следует добавить, что из элементов подгруппы железа именно парамагнитный ион Co^{2+} можно использовать в качестве сдвигающего реагента (смысл понятия «сдвигающий реагент» будет объяснен ниже).

Еще одна характерная особенность спектров ЯМР ^1H обсуждаемых комплексов — больший парамагнитный сдвиг сигнала протона H(A) по сравнению с сигналами двух других протонов винильной группы — H(B) и H(X). Это хорошо отражено на рис. 1, e. При поиске объяснения данного экспериментального факта мы обратили внимание на обнаруженное нами дальнейшее спин-спиновое взаимодействие через шесть связей между протонами H(3) и H(A) в замещенных 1-винилпиролах.⁹



Оказалось, что повышенная чувствительность положения H(A) объясняется переносом электронной спиновой плотности по зигзагообразному, или W-образному, фрагменту. Именно поэтому реализуется дальнейшее спин-спиновое взаимодействие в 1-винилазолах. Таким образом, передача СТВ более чем через три химических связи подчиняется тому же правилу, что и дальнейшее спин-спиновое взаимодействие в диамагнитных молекулах. Естественно, данная закономерность может быть использована для выяснения строения лигандов парамагнитных комплексов.

По-видимому, одними из первых предложили физически обоснованную модель делокализации неспаренной спиновой плотности в парамагнитных комплексах авторы работы¹⁰. Метод основывался на сравнении констант сверхтонкого взаимодействия в радикале **A**, во фрагменте парамагнитного комплекса **B** и константы спин-спинового взаимодействия (J_{HH}) в диамагнитной молекуле **C**.



Обсуждались механизмы следующих возмущающих воздействий: 1) данного ядра H на другие ядра в диамагнитной

молекуле через атом углерода; 2) неспаренного электрона на этом же атоме углерода; 3) неспаренной спиновой плотности атома азота, куда она попадает с координирующего иона М. Показано, что возмущающее воздействие неспаренного электрона на лиганды в парамагнитном комплексе качественно соответствует возникающему воздействию спина электрона в радикале и спина ядра в диамагнитной молекуле, изоструктурной радикалу и лиганду. Предложенный в работе¹⁰ метод был использован для исследования механизма СТВ в комплексах азолов с элементами первой переходной группы.¹¹ Сравнивались наблюдаемые парамагнитные сдвиги в спектрах парамагнитного комплекса 1-метилпиразола и 1-этилимидазола с константами спин-спиновой взаимодействия в молекуле пиррола, изоструктурной молекулам пиразола и имидазола.

Выше отмечалось, что сдвиги, индуцируемые СТВ, имеют характерную температурную зависимость. На рис. 2 приведены спектры комплексов кобальта и никеля с 1-винилимидазолом, записанные при температурах 300 и 223 К. Как видно, понижение температуры исследуемого образца существенно отражается на положении резонансных сигналов и их ширине. В соответствии с теорией СТВ, парамагнитные сдвиги подчиняются закону Кюри. Установление указанной закономерности либо отклонений от нее (для ряда комплексов закон Кюри не выполняется) — еще один экспериментальный источник информации об особенностях

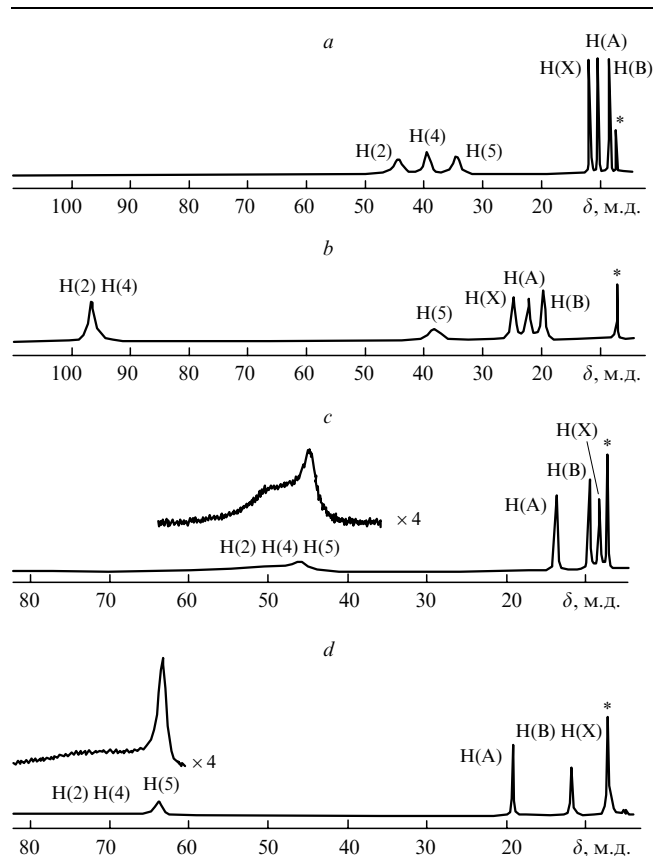


Рис. 2. Температурные изменения в спектрах ЯМР ^1H парамагнитных комплексов VIm с CoCl_2 (a, b) и NiCl_2 (c, d) при 300 (a, c) и 223 К (b, d).

молекулярного строения парамагнитного комплекса, спектр ЯМР которого удается записать.

Применяя современные спектрометры ЯМР, можно 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. С использованием температурных приставок можно проводить сложные динамические исследования 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 уширением 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 и других атомов, составляющих остов молекулы. Например, уширения сигналов от протонов могут достигать сотен и даже тысяч герц. Что касается сигналов атомов углерода, то они могут уширяться настолько, что их детектирование будет проблематичным. На рис. 3 приведен спектр ЯМР ^{13}C комплекса кобальта с 1-винилимидазолом, записанный без развязки от протонов при комнатной температуре.⁸ Как следовало ожидать, в спектре содержатся пять сигналов. Сигнал атома $\text{C}(\alpha)$ винильной группы представлен дублетом вследствие спин-спиновой связи с протоном $\text{H}(\text{X})$, а сигнал атома $\text{C}(\beta)$ — триплетом из-за спин-спиновой взаимодействия с протонами $\text{H}(\text{A})$ и $\text{H}(\text{B})$. Атомы углерода имидазольного цикла обуславливают появление трех сильно уширенных сигналов. Наиболее широким из них оказывается сигнал атома $\text{C}(2)$ в слабом поле. В спектре 1-винилимидазола с никелем проявляются только сигналы атомов углерода винильной группы (т.е. $\text{C}(\alpha)$ и $\text{C}(\beta)$), сигналы же атомов углерода имидазольного кольца не обнаружены вследствие их сильного парамагнитного уширения. По этой причине в спектре ЯМР комплекса меди сигналы от атомов углерода вообще не детектируются.

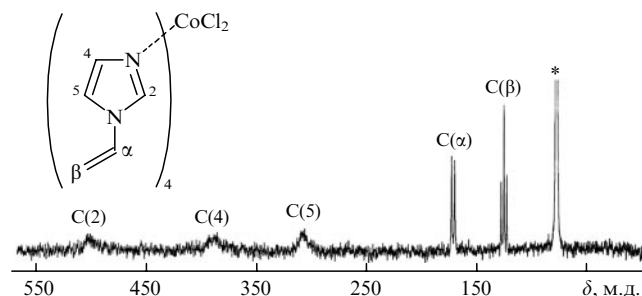
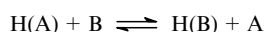


Рис. 3. Спектр ЯМР ^{13}C комплекса $(\text{VIm})_4\text{CoCl}_2$ при 300 К (растворитель CDCl_3).

III. Метод парамагнитных добавок

Трудности, обусловленные парамагнитным уширением, оказывается, можно преодолеть, если записывать спектры ЯМР комплексов при избыточном содержании молекул лигандов в образце: концентрация лигандов может превышать концентрацию парамагнитных ионов в несколько сотен раз! В результате быстрого обмена молекулами, входящими в координационную сферу комплекса, и свободными лигандами наблюдаемый спектр оказывается усредненным, он содержит, в частности, информацию о СТВ в изучаемом парамагнитном соединении.⁷ В основе этой методики лежит учет влияния эффектов обмена на вид спектра ЯМР. Из теории ЯМР известно, что при быстром обмене



наблюдаемый сдвиг сигнала протона определяется выражением

$$\delta_H = P_A \delta_A + P_B \delta_B,$$

где P_A и P_B — мольные доли $H(A)$ и $H(B)$, δ_A и δ_B — химические сдвиги сигналов протонов в окружении A и B. В нашем случае

$$\delta_H = P_f \delta_f + P_M \delta_M = \delta_f + (\delta_M - \delta_f) P_M = \delta_f + \omega P_M,$$

$$\delta_M - \delta_f = \omega,$$

$$P_f + P_M = 1,$$

где подстрочный индекс f относится к свободной молекуле, а M — к молекуле, координированной с парамагнитным ионом.

Здесь уместно следующее пояснение. Основные положения теории ЯМР в парамагнитных системах разработаны Бломбергером, Мак-Коннелом, Соломоном, Берхейном и другими исследователями в 1950–1960-х годах.⁷ Но использование в достаточно широких масштабах специфики СТВ для решения различного рода химических задач началось позже, после появления метода анализа спектров ЯМР, измененных вследствие добавок парамагнитных комплексов (метод парамагнитных добавок). По-видимому, первой в этом плане оказалась работа¹², в которой парамагнитные уширения были использованы для установления особенностей внутримолекулярной структуры гетероатомных соединений (на примере установления строения 3- и 5-замещенных пиразолов). Дальнейшее развитие метод парамагнитных добавок получил в исследованиях^{13–20}. Необходимо отметить также пионерские работы Хинкли,²¹ Сандерса и Вильямса,²² стимулировавшие многочисленные публикации, посвященные использованию парамагнитных комплексов редкоземельных элементов (лантанидов) с органическими

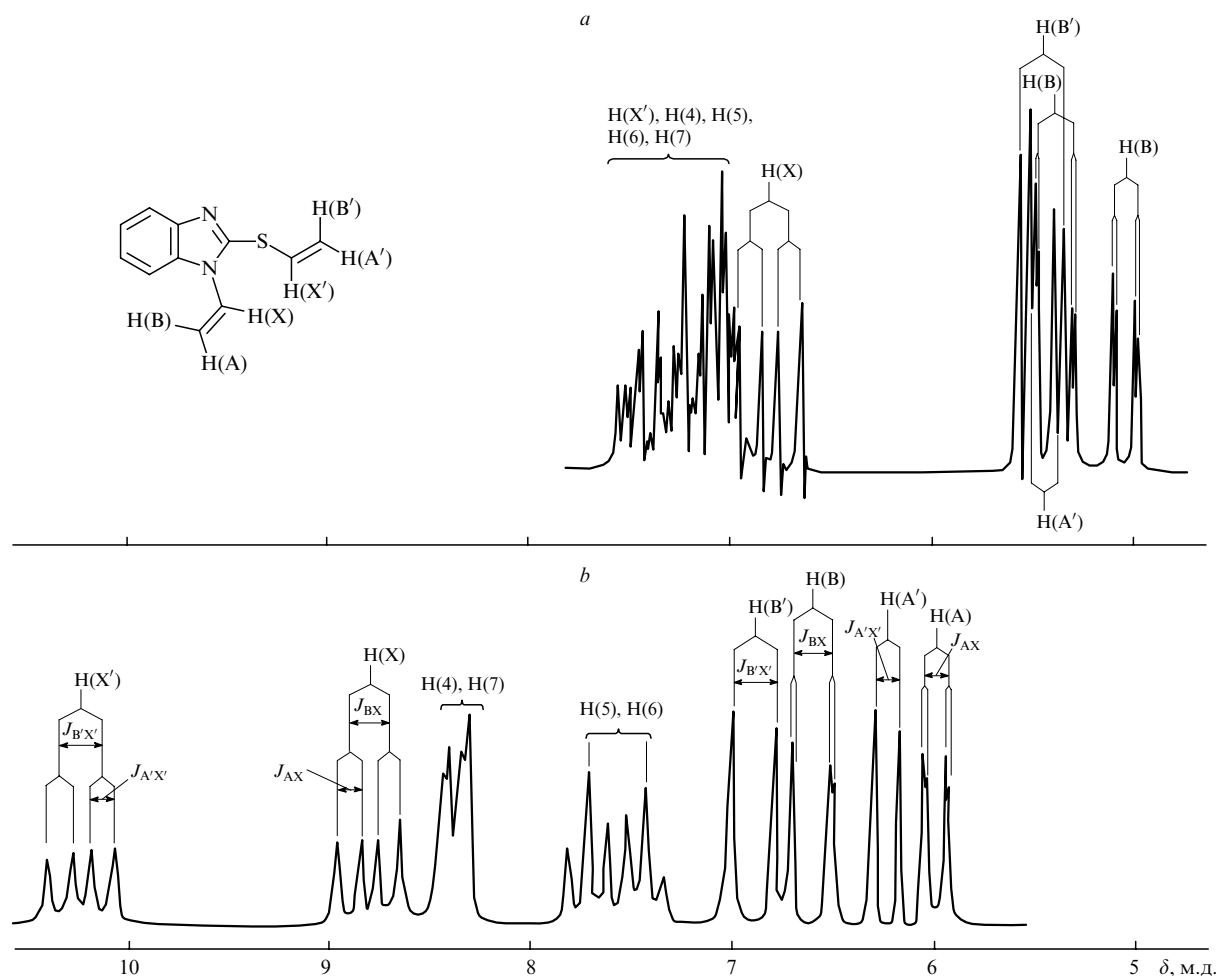
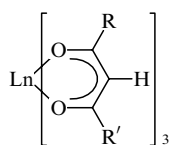


Рис. 4. Спектр ЯМР ^1H *N,S*-дивинил-2-меркаптобензимидазола без добавки (а) и с добавкой (б) трис(дипивалоилметаната) (DPM) европия.

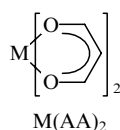
лигандами в спектроскопии ЯМР. В результате был создан новый метод, позволяющий получать (по крайней мере, в принципе) структурную информацию на молекулярном уровне для жидкой фазы, нередко с той же степенью информативности, которую дает рентгеноструктурный анализ твердых веществ.

Применение комплексов лантанидов объясняется очень коротким временем электронной релаксации ионов редкоземельных элементов. Поэтому комплексообразование приводит к незначительному уширению резонансных сигналов, в то время как их парамагнитные сдвиги оказываются существенными. Отсюда и название таких парамагнитных добавок — лантанидные сдвигающие реагенты. На рис. 4 приведены спектры ЯМР ^1H соединения, содержащего и не содержащего парамагнитной добавки.²³ Так как протоны винильной группы у атомов азота и серы дают характерные сигналы, их отнесение с использованием методики двойного резонанса не составляет труда. Сигналы протонов бензольного кольца, налагаясь друг на друга, а также сигнал $\text{H}(\text{X}')$ дают неразрешенный мультиплет в области 6.87–7.65 м.д. Добавление в образец трис(дипивалоилметаната) европия приводит к заметному смещению положения сигналов относительно положения в спектре без парамагнитной добавки. Сигналы протонов кольца уже не налагаются друг на друга, поэтому их можно идентифицировать. При этом спектр можно анализировать по правилам, используемым для спектров первого порядка.

Формулы наиболее распространенных парамагнитных добавок следующие: $\text{MX}_2 \cdot m \text{R}$, где $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$; X — галоген; R — молекула субстрата, спектр которого анализируется;



$\text{R} = \text{R}' = \text{Bu}^t \cdot \text{Ln}(\text{DPM})_3$,
 $\text{R} = \text{Bu}^t$, $\text{R}' = \text{C}_3\text{F}_7 \cdot \text{Ln}(\text{FOD})_3$,
 $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Yt}, \text{Pr}, \text{Cd}$; FOD — фторированный β -дикетон;



$\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$; AA — ацетил-ацетонат.

К настоящему времени опубликовано порядка двух тысяч статей, авторы которых применяли комплексы редкоземельных элементов для анализа спектров ЯМР. Эти работы можно разделить на две группы. К первой относятся публикации, в которых лантанидные сдвигающие реагенты играют «пассивную» роль: их используют для упрощения спектров ЯМР. Полезным оказалось использование лантанидных сдвигающих реагентов совместно с частичным дейтерированием исследуемого образца, изменением его температуры, а также резонансной частоты ЯМР-спектрометра, с применением методики двойного резонанса и внутримолекулярного эффекта Оверхаузера. Упрощенные таким образом спектры обычно анализируют по правилам для спектров первого порядка. В дальнейшем найденные значения химических сдвигов и констант спин-спиновой взаимодействия используют с целью изучения молекулярного строения. К этой же группе относятся определения энантиомерного состава. Использование лантанидных сдвигающих реагентов оказалось плодотворным при исследовании динамических явлений методами ЯМР. Это обусловлено тем, что такие реагенты могут увеличивать разность химических сдвигов резонирующих ядер при различном химическом окружении,

т.е. изменять шкалу времени ЯМР по отношению к шкале времени исследуемого процесса. Наконец, выполнен ряд работ, авторы которых использовали лантанидные сдвигающие реагенты при исследовании их комплексообразования с соответствующими классами соединений, в частности, для оценки влияния стерических эффектов, определения констант комплексообразования, центров координации, аддитивности сдвигов для соединений с несколькими координационными центрами и т.д.

Ко второй группе относятся работы, в которых лантанидным сдвигающим реагентам отводится «активная» роль: значения парамагнитных сдвигов и уширений сигналов (или времен релаксации) являются источником информации о строении молекул, координированных с парамагнитным ионом. К изложенному относительно применения парамагнитных комплексов редкоземельных элементов необходимо добавить, что они оказались эффективными при использовании как в «активных», так и в «пассивных» целях для изучения биологических объектов.

Получение адекватной информации о строении молекулы требует максимально полного и одновременного учета всех факторов, влияющих на индуцированный парамагнитный сдвиг в спектрах ЯМР. В соответствии с теорией СТВ, сдвиги, обусловленные лантанидными сдвигающими реагентами, в общем случае могут быть представлены следующим выражением:

$$\omega^{ijk} = D_j \frac{3 \cos^2 \theta_{ik} - 1}{r_{ik}^3} + D'_j \frac{\sin^2 \theta_{ik} \cos(2 \Omega_{ik})}{r_{ik}^3} + F_j A_{ik}, \quad (7)$$

где D_j и D'_j — константы, зависящие от природы лантанида и определяющиеся тензором его магнитной восприимчивости; r , θ_{ik} , Ω_{ik} — сферические координаты ядра относительно иона лантанида; A_{ik} — константа контактного СТВ; величина

$$F_j = g_j(g_j - 1)J(J + 1)$$

также определяется природой лантанида и состоянием, в котором находится ион; J — значение его полного углового момента. Индекс j относится к используемому в эксперименте лантанидам, i — к резонирующим ядрам (^1H , ^{13}C и т.д.), k — номер резонирующего ядра данного сорта.

В общем случае неизвестными параметрами являются: 1) D_j и D'_j для каждого лантанида; 2) переменные x_{ik} , y_{ik} , z_{ik} , определяющие положение резонирующего ядра относительно иона лантанида в декартовой системе координат; 3) A_{ik} для каждого ядра. Таким образом, неизвестны шесть параметров, из которых два (D_j и D'_j) относятся к j -му лантаниду, а четыре (A_i , x_i , y_i , z_i) — к i -му ядру. Если имеется n неэквивалентных ядер и m лантанидов, то система уравнений (7) будет содержать $(4n + 2m)$ неизвестных и для ее строгого решения необходимо выполнение следующего условия:

$$nm \geq 2m + 4n. \quad (8)$$

На практике системы уравнений, подобные (7), решают с помощью подгоночных (итерационных) процедур. Для этого используют критерии, которые стремятся к какому-либо минимальному значению при совпадении экспериментальных и рассчитанных сдвигов. Детали такого подхода к лантанидным сдвигающим реагентам рассмотрены рядом исследователей. Плодотворность указанного подхода проиллюстрирована, в частности, Бабайловым^{24, 25} при исследо-

вании внутримолекулярного химического обмена в ряде комплексов 18-членных макроциклических полиэфиров с катионами лантанидов.

Выше было отмечено, что строгое решение системы уравнений (7) предусматривает выполнение неравенства (8). Рассмотрим пример. Молекула VIm имеет шесть неэквивалентных ядер (протонов), следовательно,

$$6m \geq 2m + 24,$$

т.е. $m \geq 6$. Таким образом, чтобы строго решить систему (7) с целью установления пространственной структуры VIm на основании парамагнитных сдвигов указанных шести протонов, необходимо записать спектры ЯМР ^1H с добавками не менее шести различных лантанидов. Это же условие остается и в случае, если записывать спектры самих парамагнитных комплексов VIm с лантанидами (конечно, когда это будет возможно в эксперименте). Если использовать парамагнитные сдвиги еще и сигналов ядер углерода этой молекулы (их пять), то

$$11m \geq 2m + 44,$$

т.е. $m \geq 5$. Необходимым условием при этом являются изоструктурность комплексов всех лантанидов и независимость константы A_i от природы лантанида.

В случае аксиально симметричных комплексов параметр D'_j отпадает и для решения системы (7) необходимо выполнение условия⁷

$$nm \geq m + 4n. \quad (9)$$

Дальнейшее упрощение можно провести, если протонные парамагнитные сдвиги являются псевдоконтактными ($A_i = 0$), а молекула лиганда — плоской, поэтому

$$nm \geq m + 2n. \quad (10)$$

Таким образом, используя подход, основанный на процедурах минимизации, и ограничиваясь разумными допущениями, можно получить достаточно надежную структурную информацию и при меньшем количестве экспериментальных данных в сравнении с тем количеством, для получения которого требуется выполнение условия (8). К числу достаточно обоснованных допущений можно отнести также предположение о неизменности структуры субстрата при комплексообразовании (здесь имеется в виду метод парамагнитных добавок). Это уменьшает число переменных на $3(n-1)$, так как в данном случае необходимо найти положение только координирующего центра.

В частности, для молекулы VIm при указанных выше ограничениях неизвестными параметрами будут: три декартовы координаты атома азота, которым молекула координируется с парамагнитным центром; два параметра, определяющие анизотропию тензора магнитной восприимчивости парамагнитного иона (D_j и D'_j); пять констант A_i для атомов углерода. Следовательно, неравенство (8) для такого случая можно переписать в виде

$$(3 + 2 + 5)m \geq 2m + 3 + 5,$$

т.е. $m \geq 1$. Таким образом, в рамках указанных выше ограничений для получения вполне однозначной информации достаточно использовать добавки одного лантанида. Как правило, к таковым относятся упомянутые выше парамагнитные соединения европия — $\text{Eu}(\text{DPM})_3$, $\text{Eu}(\text{FOD})_3$.

Обработка экспериментальных данных при использовании в структурных исследованиях парамагнитных уширений

аналогична таковой для сдвигов, т.е. экспериментальные значения уширений (либо времен релаксации) сопоставляются с теоретически рассчитанными. Экспериментальное значение уширения находится из сопоставления спектров, записанных с парамагнитной добавкой и без нее, как и в случае оценки парамагнитных сдвигов. Здесь уместно еще раз отметить, что уширение зависит только от расстояний (r^6) до координирующего иона. Поэтому в условиях быстрого обмена и в отсутствие контактного вклада очень часто структурную информацию из спектров ЯМР, трансформированных вследствие комплексообразования, можно получать уже на качественном уровне. Достаточно подробный анализ разнообразных задач, решение которых связано с использованием особенностей СТВ, прежде всего в комплексах лантанидов, можно найти в работах^{4–7, 26–50}, а также в приведенных в них ссылках.

Изложенные выше экспериментальные и теоретические данные относятся к молекулам лигандов, образующих первую координационную сферу парамагнитного иона. Именно спектры ЯМР таких молекул, измененные СТВ, используются для изучения строения молекул. Применение магнитной релаксации ядер может быть также плодотворным для получения информации о структуре и свойствах слабых межмолекулярных ассоциатов между комплексами переходных металлов и органическими молекулами (на примере внешне-сферных комплексов).⁵¹ Показана возможность использования в структурных исследованиях парамагнитных сдвигов, индуцируемых в процессе образования водородных связей между радикалами и органическими соединениями.⁵²

В отличие от комплексов редкоземельных элементов преимущественный характер псевдоконтактного СТВ в комплексах, образованных элементами подгруппы железа, не очевиден. Как правило, установление этого факта требует дополнительных исследований. Поэтому, используя в структурных исследованиях сдвиги, индуцированные парамагнитными ионами элементов первой переходной группы, необходимо предусмотреть возможность выделения псевдоконтактной (ω_p) и контактной (ω_c) составляющих. Обычно для этого используют метод, предложенный Молиным и Заевым⁵³

$$\omega^{\text{Co}} = \omega_c^{\text{Co}} + \omega_p^{\text{Co}} = K\omega^{\text{Ni}} + P\phi, \quad (11)$$

где ω^{Co} и ω^{Ni} — сдвиги в спектрах комплексов кобальта и никеля; K и P — константы, значения которых находятся при совместном решении уравнения (11) для нескольких ядер;

$$\phi = \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3}$$

— геометрический фактор формулы Мак-Коннелла – Робертсона. Варьируя величины θ и r , можно найти «наилучшие» значения K и P (т.е. добиться наименьшего расхождения между рассчитанными и экспериментальными сдвигами). При использовании выражения (11) предполагаются незначительность величины ω_p , индуцированной парамагнитным ионом никеля, и сходство механизмов делокализации нескомпенсированных электронных спинов в комплексах никеля и кобальта. Исследования показали, что, например, хелат никеля $\text{Ni}(\text{AA})_2$, образуя комплексы состава 1 : 2, индуцирует только контактные сдвиги, а $\text{Co}(\text{AA})_2$ — и контактные, и псевдоконтактные. При этом метод разделения контактного и псевдоконтактного вкладов в парамагнитные сдвиги для комплекса кобальта действительно применим к

аксиально расположенным лигандам (L) в комплексах $M(AA)_2 \cdot L_2$ ($M = Ni, Co$), но не для лиганда AA.^{6, 54}

На представлениях, развитых еще в 1960–1970-х годах, основывается качественная интерпретация природы экспериментальных контактных парамагнитных сдвигов. Найдено, что передача возмущающего воздействия неспаренных электронов на резонирующие ядра лигандов осуществляется как по σ -, так и по π -связям (σ - и π -механизмы делокализации). Оказалось, что при делокализации по σ -связям ненасыщенных молекул лиганда по мере удаления от координирующего иона происходит быстрое затухание индуцируемой неспаренной спиновой плотности. В этом случае парамагнитные сдвиги имеют одинаковые знаки. Если же неспаренная спиновая плотность попадает в π -систему, то значительные по величине парамагнитные сдвиги могут наблюдаться и для сигналов ядер, отделенных от центрального иона несколькими связями (далекая делокализация). Кроме того, знаки сдвигов чередуются. В спектрах насыщенных соединений значения сдвигов также могут иметь чередующиеся знаки, а электронно-ядерное взаимодействие проявляется для ядер, заметно удаленных от координирующего иона. Эти экспериментальные данные объясняют передачей возмущающего воздействия электронного спина не только через связи (спиновая делокализация), но и по механизмам спиновой поляризации и сверхсопряжения. Здесь следует отметить главенствующую роль пионерских исследований природы сверхтонкого (прежде всего контактного) взаимодействия, выполненных в нашей стране академиками Молиным и Сагдеевым в соавторстве с другими исследователями новосибирской школы.^{10, 55–61}

К отмеченному выше относительно использования парамагнитных комплексов как в «активных», так и в «пассивных» целях, т.е. без теоретических оценок парамагнитных сдвигов и уширений, необходимо добавить следующее. Проявление СТВ в спектрах ЯМР определяется релаксационными процессами, которые относятся к наиболее сложной области исследования магнитного резонанса. В этом отношении показательно замечание Итона и Филлипса,¹ суть которого заключается в том, что мы плохо понимаем процессы релаксации в парамагнитных системах и что любое хелатное или координационное соединение переходного металла может оказаться «особым случаем», требующим отдельного рассмотрения. Имея это в виду, многие специалисты стремятся совместить достаточно глубокое изучение механизма СТВ и процессов релаксации в парамагнитных комплексах, используя метод парамагнитных добавок для решения структурных задач. Наверное, это единственный подход, позволяющий повысить убежденность исследователей в достоверности информации о строении молекулы, получаемой из парамагнитных сдвигов и уширений сигналов в спектрах ЯМР.

Приступая к интерпретации спектров ЯМР, трансформированных вследствие СТВ, необходимо учитывать начальные условия эксперимента. Важность этого момента наглядно иллюстрируют результаты исследования стереохимически нежестких гетероспиновых комплексов никеля со стабильными нитроксильными радикалами. Эти и аналогичные гетероспиновые системы привлекают внимание исследователей как исходные соединения для получения на их основе молекулярных магнетиков.⁶² Ниже обсуждаются спектры ЯМР 1H гетероспинового бисхелата никеля, записанных в условиях варьирования температуры исследуемых образцов.⁶³

Как отмечалось в начале данного обзора, специфика явления ЯМР в парамагнитных системах определяется характером электронно-ядерного или сверхтонкого взаимодействия между неспаренными электронами и резонирующими ядрами, которое приводит к парамагнитному уширению и сдвигу резонансных линий. Количественная оценка уширений сигналов, обусловленных сверхтонким взаимодействием, сводится к решению уравнений Блоха, модифицированных Мак-Конелом, который включил в них химический обмен. Анализ этих уравнений приводит к следующему выражению для наблюдаемого парамагнитного уширения сигналов:⁷

$$\Delta = \frac{P_M}{\tau_M} \frac{(1/T_{2M})^2 + 1/T_{2M}\tau_M + \omega^2}{(1/T_{2M} + 1/\tau_M)^2 + \omega^2}, \quad (12)$$

здесь P_M — мольная доля парамагнитного комплекса в образце, τ_M — время нахождения резонирующего ядра в данном парамагнитном окружении, T_{2M} — время поперечной релаксации ядра в комплексе, ω — парамагнитный сдвиг резонансной линии. Из уравнения (12) видно, что величина Δ является сложной функцией τ_M , T_{2M} и ω . В зависимости от природы исследуемых комплексов и разнообразия условий проведения эксперимента разброс наблюдаемых значений указанных величин может быть достаточно широким, что существенно затрудняет использование выражения (12) для анализа экспериментальных спектров. Поэтому при анализе наблюдаемых величин Δ обычно используют упрощенные формулы. Вариант упрощения в каждом конкретном случае определяется характером решаемой задачи, а также типом объекта, задающего соотношение между $(\tau_M)^{-1}$, $(T_{2M})^{-1}$ и ω . Например, если в качестве главной ставится задача получения структурной информации, то наиболее удобным является приближенное выражение для Δ , отвечающее условию быстрого обмена, при котором значение Δ определяется выражением (6).

IV. Ядерный магнитный резонанс в гетероспиновых комплексах

С ростом числа новых парамагнитных (в том числе и гетероспиновых) систем существенно расширяется круг задач, требующих решения. При анализе спектров ЯМР гетероспиновых комплексов парамагнитных ионов переходных металлов с органическими радикалами ситуация дополнительно усложняется из-за наличия спин-спиновой взаимодействия между неспаренными электронами парамагнитных центров молекулы. В этом случае использование приближенных аналитических аппроксимаций выражения (12) может привести к существенному искажению функциональных связей между параметрами. Следовательно, необходимо использовать полное выражение (12). Для обоснования этого, а также для понимания обсуждаемых ниже экспериментальных спектров ЯМР 1H комплексов $Ni(II)$ с нитроксильными радикалами, необходимо рассмотреть результаты моделирования изменения парамагнитных уширений при условии, что все переменные в правой части выражения (10) значимы.

Как отмечено выше, сложность использования уравнения (12) определяется не только тем, что Δ — нелинейная функция четырех переменных, но и тем, что сами эти переменные могут сильно зависеть от природы исследуемых комплексов (структуры и состава парамагнитного иона металла, координационного полиэдра), а также от условий проведения эксперимента (температуры, концентрации).

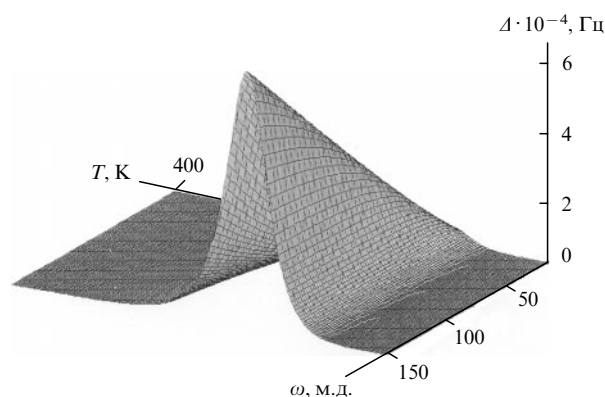


Рис. 5. Моделирование зависимости $\Delta(T, \omega)$ при неизменных значениях энтальпии и энтропии.

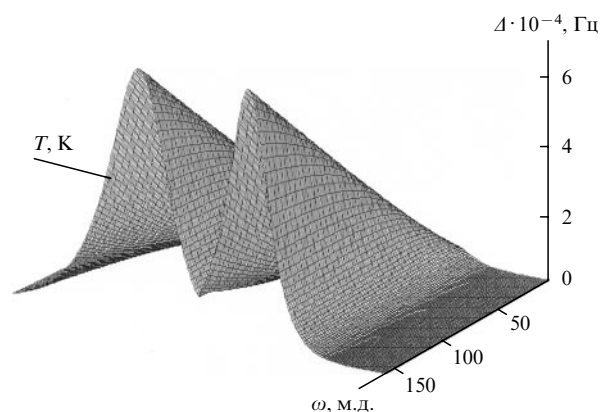


Рис. 6. Вид зависимости $\Delta(T, \omega)$ при однократном скачкообразном изменении энтропии.

Авторами работы⁶³ проведен поэтапный анализ выражения (12) с фиксацией определенных значений каких-либо параметров или пределов их изменения.

На рис. 5 представлена функциональная зависимость

$$\Delta = \Delta(T, \omega), \quad (13)$$

где T — температура исследуемого образца. Трехмерный график получен при условии $P_M = 1$, а τ_M задается общепринятой формулой

$$\tau_M = \left(\frac{h}{kT} \right) \exp \frac{\Delta H - T\Delta S}{RT}. \quad (14)$$

При проведении компьютерного моделирования принималось также, что изменение энтальпии $\Delta H = 15\,103 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}$, изменение энтропии $\Delta S = 20 \text{ кал} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$, $T_{2M} = 10^{-2} \text{ с}$. Эти конкретные значения параметров, использованные при моделировании, не являются принципиально значимыми. Тем не менее они выбраны из области характерных значений.⁶⁴ Функциональная зависимость парамагнитного сдвига от температуры задавалась выражением⁶

$$\omega = \frac{aS(S+1) \cdot 10^6}{33.89T}, \quad (15)$$

где $a = 0.1 \text{ Э}$, S — спин комплекса.

Графическое представление зависимости $\Delta = \Delta(T, \omega)$ (см. рис. 5) позволило обнаружить две важные тенденции общего характера. Во-первых, при изменении температуры происходит смещение максимума уширения резонансной линии. Во-вторых, при варьировании температуры наблюдается возрастание как максимальных значений, так и диапазона парамагнитных уширений резонансного сигнала вследствие квадратичной зависимости Δ от парамагнитного сдвига при приближении к максимуму парамагнитного уширения.

Необходимо обратить внимание на следующее обстоятельство. Поскольку $d\tau_M/dT < 0$, то, начиная с определенной температуры (T_0), соответствующей максимуму парамагнитного уширения, τ_M и Δ начинают убывать с повышением температуры. И если теперь при некоторой температуре $T_1 > T_0$ увеличить τ_M , то у функции $\Delta = \Delta(T, \omega)$ должен появиться еще один максимум при $T_2 > T_1 > T_0$. Из выражения (14) следует, что увеличить τ_M можно, например, за счет

варьирования термодинамических параметров. На рис. 6 приведена зависимость $\Delta = \Delta(T, \omega)$ в предположении, что при $T_1 = 300 \text{ К}$ произошло уменьшение ΔS до $10 \text{ кал} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$. Для конкретной парамагнитной системы причина такого уменьшения должна быть физически содержательной, что, естественно, требует отдельного обсуждения. Здесь важно, что на графике функциональной зависимости при изменении τ_M действительно появляется второй максимум.

Очевидно, если при температуре $T_3 > T_2$ величина τ_M снова изменится, то на графике зависимости $\Delta = \Delta(T, \omega)$ появится третий максимум и т.д. Отсюда следует достаточно нетривиальный результат, а именно — при соответствующих условиях резонансный сигнал, положение которого в спектре ЯМР определяется парамагнитным сдвигом ω , может претерпевать периодическое сужение и уширение. Иными словами, функция $\Delta = \Delta(T, \omega)$ оказывается модулированной вследствие варьирования параметра τ_M , характеризующего обменные процессы в системе, СТВ которой изучается. Экспериментальное проявление такого эффекта зависит как от параметров СТВ, так и от возможности варьирования температуры в достаточно широких пределах. Изменение величины τ_M вследствие уменьшения ΔS в физическом смысле представляет некоторое временное упорядочение в системе ядерных спинов (временную поляризацию). Фактически в системе был как бы включен еще один канал обмена энергией между резонирующей системой ядерных спинов и решеткой, в том числе и с подсистемой электронных спинов. В принципе это открывает новые возможности для проявления и детектирования эффектов магнитного резонанса, а также воздействия на подсистемы ядерных и электронных спинов в условиях существования СТВ.

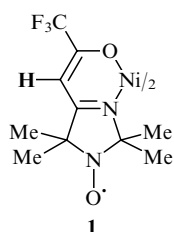
Обратим внимание на то, что выражение (12), первоначально использованное при моделировании, было получено для описания так называемого химического обмена, когда резонирующее ядро в течение времени τ_M находится в первой координационной сфере парамагнитного иона. Этот обмен следует рассматривать как эффект общего характера, при котором резонирующее ядро просто меняет свое положение между состояниями с различным для него магнитным окружением. Отсюда следует, что с позиции детектирования ЯМР возможны следующие ситуации.

1. Действительно, имеет место обмен, при котором молекула лиганда периодически входит в первую координационную сферу парамагнитного иона металла и в различные

моменты времени оказывается в разном магнитном окружении. В этом случае наблюдаемые парамагнитные сдвиги должны быть линейной функцией молярной концентрации комплекса, а зависимость $\omega = \omega(T)$ должна подчиняться закону Кюри.

2. Описанная выше динамика для лиганда отсутствует. Однако имеет место равновесие между различными конформациями комплекса (например, классическое равновесие квадрат $\rightleftharpoons$ тетраэдр), характеризующимися разными магнитными свойствами. Ход экспериментальной зависимости $\omega = \omega(T)$ для такого (и аналогичных) процесса должен описываться функцией, содержащей экспоненту.

3. Варьирование температуры образца, спектр ЯМР которого детектируется, влияет на пространственное строение лиганда парамагнитного комплекса, а в конечном счете — и на характер СТВ. Нетрудно заключить, что в третьем случае *a priori* характер температурной зависимости $\omega = \omega(T)$ представляется неочевидным. С целью экспериментальной проверки проведенного моделирования исследовалась температурная зависимость парамагнитного сдвига и уширения сигнала протона фрагмента $=\text{CH}-$ енаминокетонной группы в спектре ЯМР ^1H бисхелата **1**.



Типичную трансформацию спектра такого комплекса при варьировании температуры исследуемого образца непосредственно в датчике спектрометра ЯМР иллюстрирует рис. 7.

Экспериментальная зависимость $\omega = \omega(T)$ сигнала протона фрагмента $=\text{CH}-$ имеет сложный характер и в области сильных полей не подчиняется закону Кюри (кривая 2 на рис. 8). Ниже 240 К интенсивность этого сигнала уменьшается и одновременно в слабом поле появляется новый сигнал, парамагнитный сдвиг которого увеличивается с понижением температуры образца, следуя закону Кюри (рис. 8, кривая 1). Экспериментальная зависимость $\Delta(1/T)$ для сигнала протона фрагмента $=\text{CH}-$ также имеет сложный вид (рис. 9). Она содержит два четко выраженных максимума, подтверждающих правильность модельного рассмотрения. Фактически рис. 9 — это экспериментальное подтверждение того, что в подобных системах ЯМР может претерпевать многократные сужения и уширения при изменении температуры.

Обратим внимание на то, что интенсивность максимума при 264 К примерно в три раза меньше максимума сигнала при 252 К (см. рис. 9). В то же время на аналогичной теоретической зависимости оба максимума одинаковы по интенсивности (см. рис. 6). Указанное различие обусловлено тем, что график на рис. 6 смоделирован при допущении одновременного (скачкообразного) для всех молекул изменения значения энтропии. В реальных условиях процесс перезаселенности состояний растянут по температурной шкале и поэтому на переход от одного магнитного окружения к другому при постепенном изменении температуры требуется конечное время (Δt). В общем случае каждое из таких состояний может характеризоваться соответствующим набором

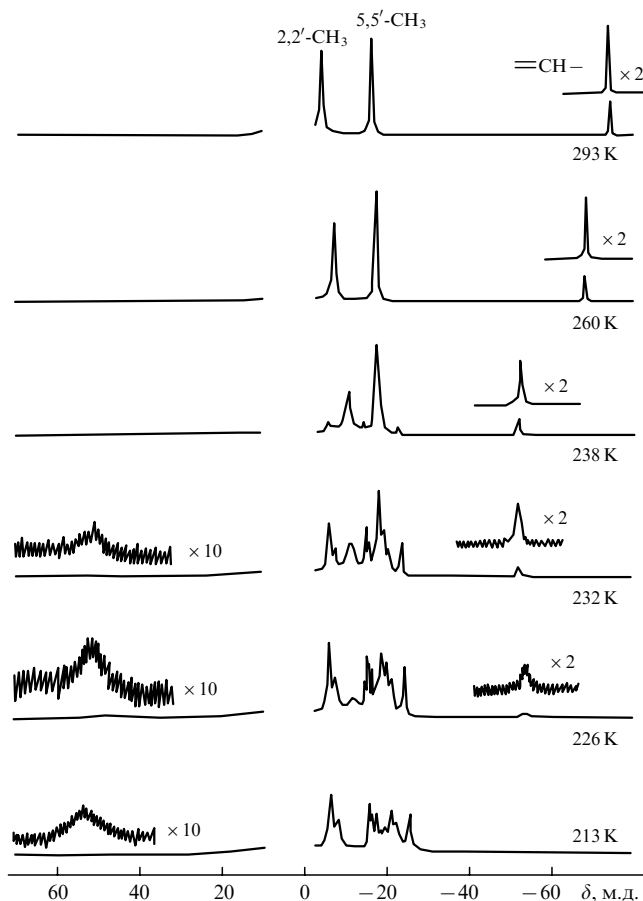


Рис. 7. Трансформация спектра ЯМР ^1H раствора комплекса **1** в CH_2Cl_2 при изменении температуры образца.

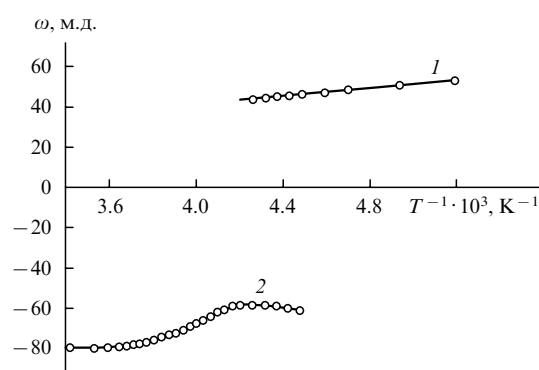


Рис. 8. Экспериментальная зависимость $\omega(1/T)$ сигнала протона фрагмента $=\text{CH}-$ комплекса **1** в слабом (1) и в сильном (2) полях.

параметров P_1 , τ_1 , ω_1 , Δ_1 и P_2 , τ_2 , ω_2 , Δ_2 . При этом пока значение ω' ($\omega' = \omega_1 - \omega_2$), выраженное в единицах частоты, при данной температуре остается сопоставимым с величиной $(1/\pi\Delta t)$, наблюдаемый спектр будет частично усредненным или даже может содержать сигналы от двух состояний. Именно этим объясняется вид сигнала протона фрагмента $=\text{CH}-$, наблюдаемого в процессе изменения температуры (рис. 10) и отраженного на графиках зависимостей $\omega(1/T)$ и

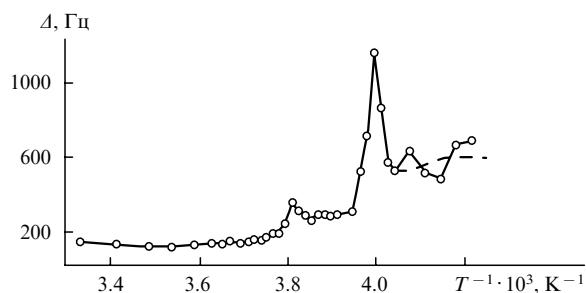


Рис. 9. Экспериментальная зависимость $\Delta(1/T)$ сигнала протона фрагмента $=\text{CH}-$ комплекса **1**.

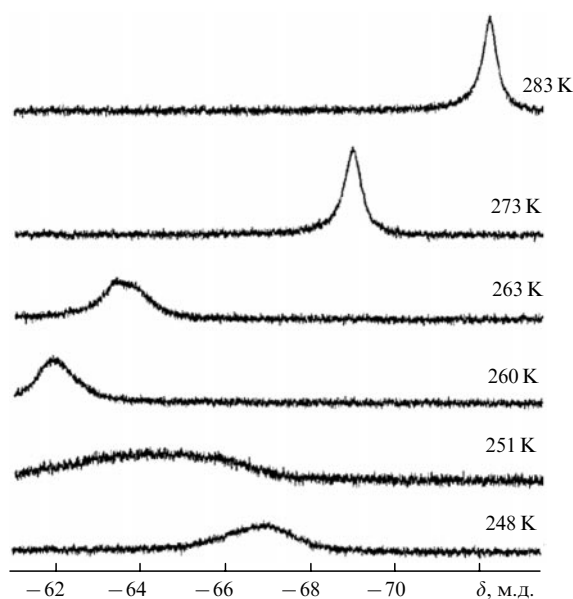
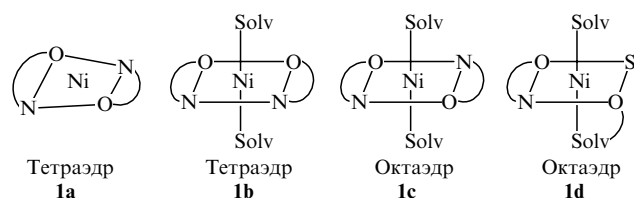


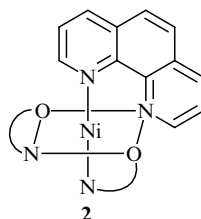
Рис. 10. Изменение сигнала протона фрагмента $=\text{CH}-$ комплекса **1** в области сильных полей при изменении температуры.

$\Delta(1/T)$ (см. рис. 8 и 9 соответственно). Причины трансформации сигнала ЯМР ^1H комплекса **1** в работе⁶³ объяснены с привлечением известных данных по стереохимической нежесткости этого соединения,⁶⁵ вследствие которой возможно его существование в растворе в виде различных конформаций.



В области температур 283–248 К возможна регистрация двух сигналов протона фрагмента $=\text{CH}-$ (см. рис. 10). Причем температурный интервал их появления составляет всего лишь 1–2 К. Возможность регистрации с помощью метода ЯМР столь тонких эффектов для гетероспиновых систем важна не столько в плане демонстрации исключительной чувствительности этого метода, сколько для контроля за состоянием молекул в растворе при молекулярном дизайне магнетиков.

Сtereохимическая нежесткость комплекса **1** может быть полностью подавлена введением дополнительного бидентатного лиганда. Такой лиганд в составе молекулы **1** фактически превращает все возможные конформации в единственную (**1d**). Модельный комплекс **2** такой конфигурации был синтезирован взаимодействием бисхелата **1** и фенантролина (Phen).



Его спектры ЯМР ^1H при двух различных температурах приведены на рис. 11. Важно отметить, что сигнал протона фрагмента $=\text{CH}-$ во всем температурном диапазоне измерений лежит в области слабых полей. Это однозначно указывает на то, что при температуре < 240 К комплекс **1** в растворе стремится принять конформацию **1d**. Графики зависимостей $\omega(T)$ и $\Delta(T, \omega)$ для сигнала протона фрагмента $=\text{CH}-$ в спектре ЯМР комплекса **2** приведены на рис. 12 и 13. Их линейная зависимость отчетливо указывает на выполнение закона Кюри и неизменность структуры комплекса **2** (в отличие от бисхелата **1**) при варьировании температуры.

Следует обратить внимание еще на одну особенность спектров ЯМР комплексов $\text{Ni}(\text{II})$ с нитроксильными радикалами. При повышении температуры исследуемого образца парамагнитный сдвиг сильнополюсного сигнала протона фрагмента $=\text{CH}-$ в спектрах комплекса **1** по абсолютной величине увеличивается (см. рис. 7), а не уменьшается, как того требует закон Кюри. Этот эффект удалось объяснить достаточно легко. Поскольку в комплексах с радикалами присутствуют парамагнитные центры различной природы,

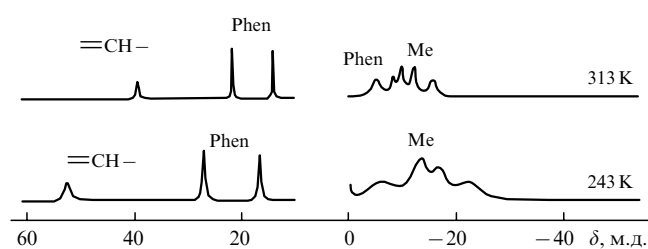


Рис. 11. Спектры ЯМР ^1H комплекса **2** в CH_2Cl_2 .

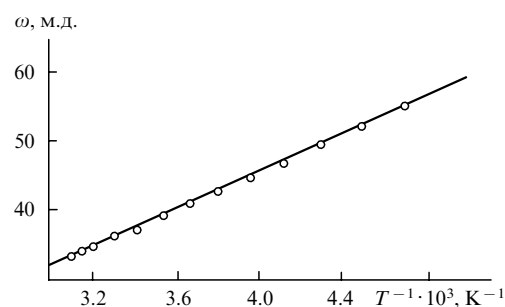


Рис. 12. Зависимость $\omega(1/T)$ для сигнала протона фрагмента $=\text{CH}-$ в спектре комплекса **2**.

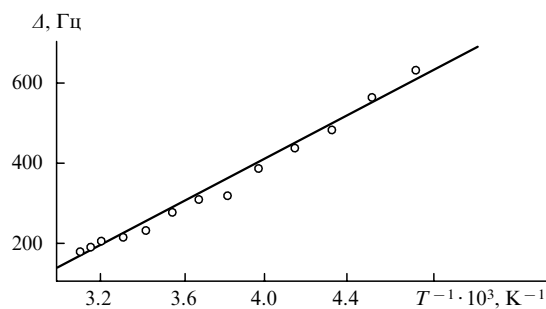
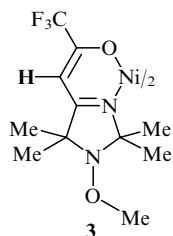


Рис. 13. Зависимость $\Delta(1/T)$ для сигнала протона фрагмента $=\text{CH}-$ в спектре комплекса **2**.

то можно допустить, что они могут индуцировать парамагнитные сдвиги разных знаков. Это предположение нашло подтверждение при исследовании температурной зависимости спектра ЯМР ^1H специально синтезированного комплекса **3**, содержащего диамагнитный аналог спин-меченого енаминокетона (комплексов **1** и **2**).



Поведение сигнала протона фрагмента $=\text{CH}-$ при изменении температуры иллюстрирует рис. 14. Как и в случае

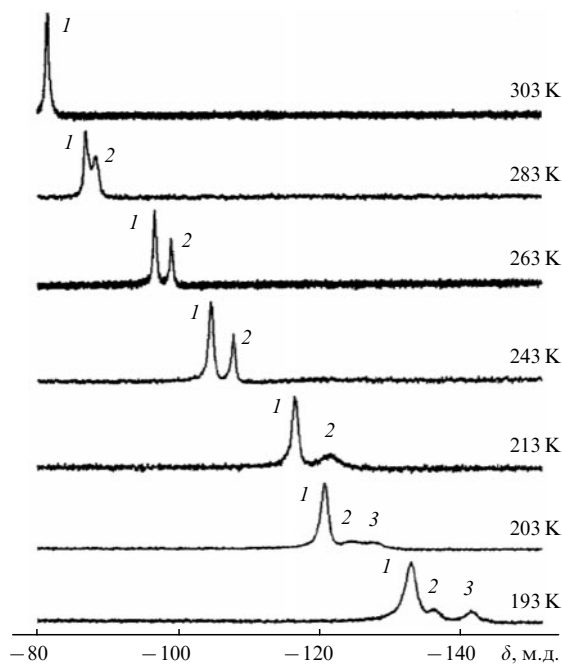


Рис. 14. Изменение в спектре ЯМР ^1H сигнала протона фрагмента $=\text{CH}-$ молекулы **3** в CH_2Cl_2 при изменении температуры. 1–3 — номера сигналов.

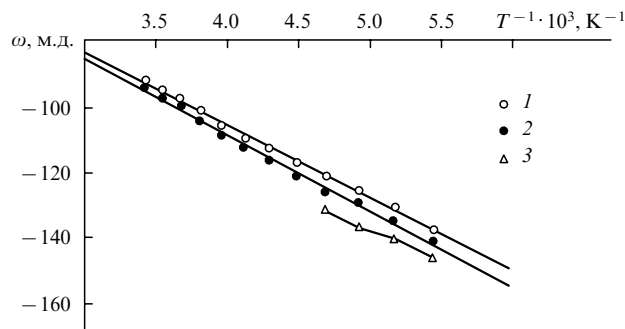


Рис. 15. Экспериментальные зависимости $\omega(1/T)$ сигналов протонов фрагмента $=\text{CH}-$ для разных конформаций молекулы **3**.

комплекса **1**, при высоких температурах сигнал этого протона наблюдается в сильном поле. Этот сильнополюсный синглет при понижении температуры из-за стереохимической нежесткости молекулы **3** ведет себя достаточно сложным образом. Ниже 294 К он начинает разделяться на два сигнала, а ниже 233 К более сильнополюсный сигнал сначала уширяется, а затем (ниже 203 К) расщепляется на два. При этом температурная зависимость парамагнитных сдвигов всех трех сигналов подчиняется закону Кюри, т.е. при понижении температуры абсолютная величина сдвига увеличивается (рис. 14, 15). Парамагнитное уширение линий так же, как и для комплекса с радикалом **1**, претерпевает неоднократные уширения и сужения. Следовательно, отклонение зависимости $\omega(T)$ от закона Кюри для комплекса **1**, действительно, обусловлено индуцированием парамагнитных сдвигов разных знаков от иона никеля и от нитроксильных фрагментов, что и определяет достаточно сложный характер изменения парамагнитного сдвига сигнала протона фрагмента $=\text{CH}-$ в спектре комплекса **1** при изменении температуры.

Обратим также внимание на то, что в спектре комплекса **3** при изменении температуры не регистрируется сигнал в области слабых полей, как в спектре комплекса **1** (см. рис. 7). Это позволяет указать еще на один эффект, связанный с присутствием парамагнитного лиганда в структуре комплекса **1**, влияющий на спектры ЯМР. В гетероспиновой молекуле при изменении структуры стереохимически нежесткой молекулы комплекса при вариации температуры меняется характер взаимодействия спинов, что может сказаться не только на значении спиновой плотности, но даже и на ее знаке (в определенных конформациях). Фактически это регистрируется в спектре комплекса **1** при температуре < 240 К. Следовательно, с помощью метода ЯМР можно зарегистрировать те температурные области, где обменное взаимодействие между парамагнитными центрами может носить существенно различный характер. И если структура молекул в основных чертах будет сохраняться при кристаллизации из раствора, то и в твердой фазе обменные взаимодействия будут существенно разными.

Таким образом, исследование сверхтонкого взаимодействия, модулированного химическим обменом, позволяет получать ценную информацию о динамике молекул в растворах парамагнитных ионов переходных металлов со стабильными нитроксильными радикалами. В качестве иллюстрации синтеза твердой фазы гетероспинового соединения, содержащей структурный фрагмент определенной конформации, приведем конкретный пример. В работе⁶⁵ сообщалось о получении комплекса **1** в твердом состоянии в

виде двух полиморфных модификаций. Обе они имели слоисто-полимерное строение, возникающее в результате координации ионом Ni^{2+} атомов кислорода нитроксильных групп двух соседних бисхелатных молекул. Однако в одной модификации (α) атомы кислорода координированы в *транс*-положении координационного октаэдра, тогда как в другой (β) — в *цис*-положении. В обычных условиях термодинамически более устойчива α -модификация, в которую постепенно (а при нагревании — быстро) переходит β -модификация. По этой причине достаточно легко удается синтезировать комплекс **1** в виде α -модификации. Выделить β -модификацию, например из раствора в CH_2Cl_2 , удается лишь при быстром испарении растворителя, сопровождающемся охлаждением смеси. При выращивании монокристаллов β -модификации последние всегда образуются как примесные кристаллы к α -модификации; эти модификации разделяют механически. Анализ температурной зависимости спектра ЯМР ^1H раствора комплекса **1** в CH_2Cl_2 показал, что *цис*-октаэдрическую конформацию (типа **1d**) молекулы **1** стремятся принять при температуре $< 238\text{ K}$. Действительно, при проведении кристаллизации **1** из раствора в сухой CH_2Cl_2 при температуре ниже -40°C легко получают монокристаллы β -модификации.⁶⁵

V. Заключение

С учетом современного состояния теории СТВ можно с оптимизмом смотреть 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 повысить 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 является 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 строения углеродного скелета органических соединений и их комплексов, то сигналы от ядер 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.

Еще одно направление в исследовании СТВ методами ЯМР высокого разрешения связано с детектированием сигналов ЯМР не только от ядер ^1H и ^{13}C , но и от других ядер. К настоящему времени опубликовано ограниченное число экспериментальных работ в этой области и фактически отсутствуют данные о природе парамагнитных сдвигов (особенно контактных) сигналов ЯМР от ядер, валентное состояние которых определяется электронами с главным квантовым числом больше двух. Наконец, следует отметить

важное направление, связанное с изучением характера температурной зависимости парамагнитных сдвигов. В этой области также ограничено число экспериментальных данных; опубликованные результаты относятся, главным образом, к спектрам ЯМР ^1H и ^{13}C достаточно простых по строению парамагнитных комплексов.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 09-03-00386-а).

Литература

1. Д.Р.Итон, В.Д.Филлипс. *Журн. структ. химии*, **9**, 153 (1968)
2. B.Bleaney. *J. Magn. Reson.*, **2**, 286 (1972)
3. *NMR in Paramagnetic Molecules: Principles and Applications*. (Eds G.N.La Mar, W.De W.Horrock, R.H.Holm). Academic Press, New York, 1973
4. В.К.Воронов. *Успехи химии*, **43**, 432 (1974)
5. В.К.Воронов, В.В.Кейко, Т.Э.Московская. *Журн. структ. химии*, **18**, 917 (1977)
6. В.К.Воронов, Т.Э.Московская, В.И.Глухих, А.И.Резвухин, Е.С.Домнина, Г.Г.Скворцова. *Коорд. химия*, **5**, 218 (1979)
7. В.К.Воронов. *Метод парамагнитных добавок в спектроскопии ЯМР*. Наука, Новосибирск, 1989
8. В.К.Воронов, И.А.Ушаков, Л.В.Байкалова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1430 (2005)
9. И.А.Ушаков, А.В.Афонин, В.К.Воронов, З.В.Степанова, Л.Н.Собенина, А.И.Михалева, Б.А.Трофимов. *Журн. орг. химии*, **38**, 1836 (2002)
10. Е.Е.Заев, Ю.Н.Молин, Г.М.Жидомиров, В.В.Воеводский. *Докл. АН СССР*, **173**, 1370 (1967)
11. В.К.Воронов. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, 62 (1971)
12. Е.Е.Заев, V.K.Voronov, M.S.Shwartsberg, S.F.Vasilevskii, Yu.N.Molin, I.L.Kotlarevskii. *Tetrahedron Lett.*, 617 (1968)
13. В.К.Воронов, Ю.Н.Ивлев, Е.С.Домнина, Г.Г.Скворцова. *Химия гетероцикл. соединений*, 1416 (1971)
14. В.К.Воронов, Ю.Н.Ивлев, Е.С.Домнина, Г.Г.Скворцова. *Химия гетероцикл. соединений*, 994 (1972)
15. В.К.Воронов, Е.С.Домнина, Н.П.Глазкова, Г.Г.Скворцова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2598 (1974)
16. В.К.Воронов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2795 (1975)
17. В.К.Воронов, Л.А.Шестова, Е.С.Домнина, Г.Г.Скворцова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 412 (1976)
18. В.К.Воронов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2110 (1976)
19. В.К.Воронов, Г.П.Калиновская, Е.И.Еникеева. *Журн. общ. химии*, **54**, 2159 (1984)
20. Д.К.Данович, В.Г.Закжевский, В.К.Воронов. *Журн. структ. химии*, **27** (2), 165 (1986)
21. C.C.Hinckley. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5160 (1969)
22. J.K.M.Sanders, D.H.Williams. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 422 (1970)
23. В.К.Воронов, Б.В.Тржцинская, Л.Ф.Тетерина, Н.Д.Абрамова, Г.Г.Скворцова. *Журн. общ. химии*, **44**, 2528 (1974)
24. С.П.Бабайлов. Дис. д-ра хим. наук. ИНХ СО РАН, Новосибирск, 2008
25. S.P.Babailov. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **52**, 1 (2008)
26. В.С.Майо. *Chem. Soc. Rev.*, **2**, 49 (1973)
27. И.Я.Слоним, А.Х.Булай. *Успехи химии*, **42**, 1976 (1973) [*Russ. Chem. Rev.*, **42**, 904 (1973)]
28. В.К.Воронов, М.А.Андриянков, Г.Г.Скворцова. *Химия гетероцикл. соединений*, 666 (1975)
29. О.В.Flochard. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **6**, 69 (1976)
30. В.А.Бидзиля, М.К.Давиденко, Л.П.Головкова. *Теорет. эксперим. химия*, **11**, 687 (1978)
31. М.Ю.Корнилов, А.В.Туров. *Химия гетероцикл. соединений*, 1299 (1979)

32. Ш.С.Бикеев, Р.Н.Исханов, Ю.Ю.Самитов. *Теорет. эксперим. химия*, **15**, 684 (1979)
33. V.K.Voronov, M.G.Voronkov. *J. Mol. Struct.*, **67**, 285 (1980)
34. L.F.Lindoy. *Coord. Chem. Rev.*, **48**, 83 (1983)
35. Э.И.Буткус, П.П.Кадзюскас. *Журн. структ. химии*, **26** (2), 145 (1985)
36. В.К.Воронов, Р.Н.Нестеренко, А.И.Михалева, Л.В.Каницкая. *Журн. структ. химии*, **27**, 163 (1986)
37. В.К.Воронов, Д.А.Гарновский, Б.З.Перциков, А.В.Афонин, А.П.Садименко. *Коорд. химия*, **12**, 1244 (1986)
38. А.В.Афонин, З.М.Гарашенко, В.К.Воронов, Е.С.Домнина, Г.П.Калиновская. *Журн. орг. химии*, **24**, 1284 (1988)
39. Д.К.Данович, Б.Н.Плахутин, В.К.Воронов. *Теорет. эксперим. химия*, **26**, 225 (1990)
40. А.П.Гуля. Дис. д-ра хим. наук. ИОНХ АН, Москва, 1991
41. С.П.Бабайлов, Ю.Г.Кригер. *Журн. структ. химии*, **34** (3), 156 (1993)
42. Ф.В.Кессених, А.Атаев, Б.Н.Плахутин, М.А.Федотов. *Хим. физика*, **12**, 1687 (1993)
43. L.Bertini, C.Luchinat. *Coord. Chem. Rev.*, **150**, 1 (1996)
44. М.А.Федотов, Е.Р.Самохвалова, Л.Р.Казанский. *Polyhedron*, **15**, 3341 (1996)
45. С.П.Бабайлов, Ю.Г.Кригер. *Журн. структ. химии*, **39**, 714 (1998)
46. В.Т.Панюшкин, А.В.Вашук, И.В.Сухно, Н.Н.Буков. *Журн. неорг. химии*, **43**, 1167 (1998)
47. T.Yoshida, S.Kaizaki. *Inorg. Chem.*, **38**, 1054 (1999)
48. В.Т.Панюшкин, А.В.Вашук, В.А.Волынкин, М.А.Марусов. *Журн. общ. химии*, **69**, 224 (1999)
49. И.В.Сухно, В.Т.Панюшкин, В.Ю.Бузыко, М.Н.Арутюнян. *Журн. неорг. химии*, **48**, 857 (2003)
50. K.Morii, G.Maruta, S.Takeda. *Polyhedron*, **24**, 2067 (2005)
51. В.М.Некипелов. Дис. д-ра хим. наук. ИК СО РАН, Новосибирск, 1984
52. А.Л.Бучаченко. *Комплексы радикалов и молекулярного кислорода с органическими лигандами*. Наука, Москва, 1984
53. Е.Е.Заев, Ю.Н.Молин. *Журн. структ. химии*, **7**, 680 (1966)
54. R.E.Cramer, M.A.Chudyk. *J. Magn. Reson.*, **12**, 168 (1973)
55. Р.З.Сагдеев, Ю.Н.Молин, Г.М.Жидомиров. *Журн. структ. химии*, **11**, 249 (1970)
56. Р.З.Сагдеев, Ю.Н.Молин, Э.В.Дворников, В.А.Григорьев, Т.А.Лузина. *Журн. структ. химии*, **12**, 245 (1971)
57. Е.Н.Берус, П.В.Счастнев, В.А.Бархаш, Ю.Н.Молин. *Журн. структ. химии*, **14**, 34 (1973)
58. А.А.Обыночный, Р.З.Сагдеев, Ю.Н.Молин, А.И.Резвухин. *Коорд. химия*, **1**, 817 (1975)
59. А.А.Обыночный, О.И.Бельченко, П.В.Счастнев, Р.З.Сагдеев, А.В.Душкин, Ю.Н.Молин, А.И.Резвухин. *Журн. структ. химии*, **17**, 620 (1976)
60. Р.А.Садыков, Р.З.Сагдеев, Ю.Н.Молин, В.И.Овчаренко, С.В.Ларионов, Л.Б.Володарский. *Коорд. химия*, **3**, 71 (1977)
61. И.А.Григорьев, А.З.Гоголев, Р.З.Сагдеев, Л.Б.Володарский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1029 (1989)
62. V.I.Ovcharenko, E.Yu.Fursova, G.V.Romanenko, I.L.Eremenko, E.V.Tretyakov, V.N.Ikorskii. *Inorg. Chem.*, **45**, 5338 (2006)
63. Р.З.Сагдеев, В.К.Воронов, А.В.Подоплелов, И.А.Ушаков, А.Н.Чемезов, Е.Ю.Фурсова, С.В.Фокин, Г.В.Романенко, В.А.Резников, В.И.Овчаренко. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1986 (2001)
64. Р.Драго. *Физические методы в химии*. Мир, Москва, 1981
65. V.I.Ovcharenko, G.V.Romanenko, I.N.Ikorskii, R.N.Musin, R.Z.Sagdeev. *Inorg. Chem.*, **33**, 3370 (1994)

HIGH-RESOLUTION NMR SPECTROSCOPY OF PARAMAGNETIC COMPLEXES

V.K.Voronov, I.A.Ushakov

Irkutsk State Technical University

83, Ul. Lermontova, 664074 Irkutsk, Russian Federation, Fax +7(395)240-5100

Peculiarities of the nature of nuclear magnetic resonance in paramagnetic systems are considered. Specific character of detection of high-resolution NMR spectra transformed by hyperfine coupling is analyzed. Examples of the use of specific features of nuclear magnetic resonance in paramagnetic complexes in studies of the structure and dynamics of multielectron systems are given. The need for further experimental investigations of the nature of paramagnetic shifts (especially, contact ones) of NMR signals of not only ^1H and ^{13}C , but also other nuclei is pointed.

Bibliography — 65 references.

Received 23rd April 2010