

Обзорная статья / Review article

УДК 543.429.23

<http://dx.doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-2-183-193>

Исследование молекулярного строения по спектрам ЯМР высокого разрешения, трансформированным парамагнитными комплексами

© В.К. Воронов

Иркутский национальный исследовательский технический университет, г. Иркутск, Российская Федерация

Резюме: В работе изложены общие представления об особенностях ядерного магнитного резонанса парамагнитных молекул. Указанные особенности являются следствием сверхтонкого или электронного взаимодействия между неспаренными электронами, локализованные на координирующем ионе, и резонирующими ядрами. Это приводит к парамагнитному уширению, а также к парамагнитным сдвигам (контактным и псевдоконтактным) резонансных линий в спектрах ядерного магнитного резонанса. Контактный сдвиг наблюдается в тех случаях, когда вероятность пребывания неспаренного электрона в месте расположения резонирующего ядра отлична от нуля. Следовательно, эти сдвиги являются источником информации о характере связи металл – лиганд, а также об электронной структуре лигандов. Псевдоконтактные сдвиги характеризуют пространственную структуру молекулы, что обуславливает их использование при решении различного рода структурных задач. Рассматриваются пионерские работы, характеризующие специфику трансформации спектров ядерного магнитного резонанса добавками парамагнитных комплексов элементов группы железа на примере комплексов кобальта и никеля, а также редкоземельных элементов на примере комплекса европия. Представлены основные положения метода парамагнитных добавок, использование которого позволяет преодолеть трудности, связанные с большим парамагнитным уширением резонансных линий в спектрах ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. Показано, что из элементов подгруппы железа именно парамагнитный ион Co^{2+} можно использовать в качестве эффективного сдвигающего реагента. В ряде случаев подходящим для этих целей может оказаться также и ион Ni^{2+} . Приведены условия записи спектров ЯМР образцов, содержащих парамагнитные добавки, используемые при этом растворители, варьирование температуры исследуемых образцов в условиях детектирования резонансных сигналов.

Ключевые слова: спектроскопия ЯМР, сверхтонкое взаимодействие, парамагнитные сдвиги

Информация о статье: Дата поступления 15 сентября 2018 г.; дата принятия к печати 7 июня 2019 г.; дата онлайн-размещения 28 июня 2019 г.

Для цитирования: Воронов В.К. Исследование молекулярного строения по спектрам ЯМР высокого разрешения, трансформированным парамагнитными комплексами // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2019. Т. 9, N 2. С. 183–193. DOI: 10.21285/2227-2925-2019-9-2-183-193

Use of high-resolution NMR spectra transformed by paramagnetic complexes for studying molecular structure

© Vladimir K. Voronov

Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russian Federation

Abstract: This paper provides an overview of the features specific to the nuclear magnetic resonance (NMR) of paramagnetic molecules. These features can be attributed to the hyperfine or electronic coupling between unpaired electrons, which are localised on the coordinating ion, and resonant nuclei. That leads both to the paramagnetic broadening and to the paramagnetic shifts (contact and pseudo-contact ones) of resonance lines in the NMR

spectra. A contact shift is observed when the probability of an unpaired electron location in the place of a resonant nucleus differs from zero. Therefore, these shifts constitute a source of information on the nature of the metal-ligand bond as well as on the ligand electronic structure. Pseudo-contact shifts characterise the spatial structure of the molecule, thus being important for solving various structural problems. This paper covers pioneering works describing the specifics of the NMR spectra transformed by adding paramagnetic complexes of iron-group elements on the example of cobalt and nickel complexes, as well as complexes of rare-earth elements on the example of europium. We present main features of the paramagnetic additives method, allowing resolution of difficulties associated with large paramagnetic broadening of resonance lines in high-resolution NMR spectra. Of iron-group elements, a paramagnetic ion Co^{2+} is shown to be an effective shift reagent. In some cases, a Ni^{2+} ion may also be used for this purpose. The paper covers conditions for recording the NMR spectra of samples containing paramagnetic additives; solvents used for this purpose; as well as temperature variations of the studied samples in the context of resonance signal detection.

Keywords: NMR spectroscopy, hyperfine coupling, paramagnetic shifts

Information about the article: Received September 15, 2018; accepted for publication June 7, 2019; available online June 28, 2019.

For citation: Voronov V.K. Use of high-resolution NMR spectra transformed by paramagnetic complexes for studying molecular structure. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* [Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology]. 2019, vol. 9, no. 2, pp. 183–193. (In Russian). DOI: 10.21285/2227-2925-2019-9-2-183-193

ВВЕДЕНИЕ

Одним из главных результатов развития естествознания за последние примерно 55–60 лет явилось формирование новой области знаний, возникшей на стыке нескольких дисциплин. Имеется в виду раздел науки, занимающийся изучением строения и динамики молекул. В широком смысле речь идет об исследовании материи на молекулярном уровне. Конечная цель такого исследования – установление электронного и пространственного строения многоэлектронных (молекулярных) систем, а также природы процессов и явлений, происходящих с их участием. Важность указанного раздела более чем очевидна для изучения конденсированного (твердого и жидкого) состояния вещества, а значит – для более глубокого понимания явлений в окружающем нас мире и, прежде всего, с целью их использования в процессе решения широкого круга практических задач.

Среди современных методов исследования молекулярного строения вещества особое место занимают методы, основанные на использовании специфических свойств атомных ядер и их электронных оболочек, – методы магнитного резонанса, в первую очередь – ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Исключительная информативность этих методов и все возрастающая универсальность спектрометров магнитного резонанса при их использовании в повседневной практике делает эти методы главенствующими в широком аспекте научных исследований. Основным преимуществом ЯМР по сравнению с другими видами спектроскопии является возможность преобразования и видоизменения ядерного спинового гамильтониана по воле экспериментатора практически без каких-либо ограничений и подгонки его под

специальные требования решаемой задачи. Не удивительно, что довольно быстро выше упомянутые методы нашли успешное применение прежде всего в физике и химии при проведении исследований фундаментального характера, когда речь идет об исследовании строения вещества, его молекулярной структуры, межмолекулярных взаимодействий и различных форм внутримолекулярных движений (молекулярной динамики) [1–10].

В конце XX – начале XXI века роль методов магнитного резонанса изменилась принципиальным образом. Все усиливающийся интерес исследователей к методам магнитного резонанса во многом связан со значительным потенциалом их прикладного использования. В связи с этим можно упомянуть структурную биологию, биофизику и биохимию, изучение природных образований, вирусологию, агрономию, неврологию и другие области. Конечно, здесь уместно отметить использование ЯМР в клинической медицине в связи с возможностью визуализации целых биологических организмов. Современные ЯМР-томографы позволяют делать «срезы» в любой плоскости живого организма с разрешением 1 мм и меньше. Существенное расширение возможностей использования ЯМР стало также следствием более глубокого осмысления этого явления в комплексных соединениях, которые очень часто синтезируются на основе эссенциальных, т.е. жизненно необходимых элементов (кальция, магния, кобальта, никеля, железа, цинка, кадмия и других), которые входят в состав ферментов, витаминов и обеспечивают потребности организма в необходимых микроэлементах. Особенно следует отметить эффективность использования явления ЯМР для изучения строения и динамики биологически важ-

ных молекул при детектировании ЯМР-сигнала от центрального или координирующего атома, например, цинка, кадмия и других элементов. Это относится прежде всего к биомиметическим или естественным условиям (водная среда, обычная температура окружающей среды), при которых протекают многие жизненно важные химические превращения. В этом случае резонанс от таких элементов служит надежной «меткой» их протекания. Все это стало основой упомянутого выше расширения круга практических задач, которые могут решаться на основе явления ЯМР [11].

Расширение областей применения методов ЯМР связано также с внедрением в практику научных и прикладных исследований так называемых твердотельных приборов ЯМР. Правда состоит в том, что многие годы после открытия явления магнитного резонанс объектом исследований были главным образом вещества в жидком состоянии. Ситуация стала меняться примерно 20 лет назад, когда промышленность начала выпускать ЯМР-установки, позволяющие записывать спектры ЯМР высокого качества от образцов в твердом состоянии.

Во всем мире стремительно растет количество исследовательских групп, активно использующих методы ЯМР для решения конкретных задач, связанных с биологическими системами и биологическим материалом. Во многих странах очень сложно найти вуз, научно-исследовательское учреждение, где не использовались бы современные ЯМР-установки. Для многих современных производств решение экологических проблем фактически определяется возможностью контроля технологического процесса от его начальной стадии до получения конечного продукта. Именно с этой возможностью связано успешное применение современных методов анализа вещества на молекулярном уровне с использованием методов ЯМР. Развитие электроники, физики и технологии магнитных материалов позволило сконструировать малогабаритные, экономические и достаточно простые в обращении релаксометры ЯМР, предназначенные для технологических целей и использования в заводских условиях. Совсем недавно за рубежом начался выпуск коммерческих спектрометров ЯМР, сочетающих в себе высокую разрешающую способность, высокую чувствительность (соотношение сигнал : шум примерно как 200:1) и сравнительно небольшой вес магнитов (в пределах 75 кг), что позволяет считать их настольными установками. Следовательно, открывается возможность использования таких спектрометров в аналитических (в том числе и заводских) лабораториях, совмещая, начальную стадию научных исследований с решением прикладных задач.

Первые попытки обнаружить ЯМР в конденсированном состоянии относятся к 1936 го-

ду, когда К. Гортер (Голландия) пытался наблюдать резонанс ядер лития и ядер атома водорода в алюмокалиевых квасцах. Другая безуспешная попытка была предпринята К. Гортером совместно с Л. Бруром в 1942 году. Основной причиной неудач этих опытов был выбор неподходящих объектов. Лишь в конце 1945 года двумя группами американских физиков под руководством Ф. Блоха (Станфордский университет, США) и Э. Парселла (Гарвардский университет, США) были получены настоящие сигналы ядерного магнитного резонанса. Ф. Блох наблюдал это явление на протонах (ядрах атома водорода) в воде, а Э. Парселл добился успеха в обнаружении ядерного резонанса на протонах в парафине. За это открытие они в 1952 году были удостоены Нобелевской премии по физике. Этапными стали исследования, выполненные профессором Цюрихского политехнического института Р. Эрнстом (Швейцария) с сотрудниками по разработке и внедрению в повседневную практику принципиально новых методов спектроскопии ЯМР (Нобелевская премия по химии за 1991 год). Еще две Нобелевские премии, связанные с ЯМР, были вручены уже в XXI веке за исследования, послужившие основой разработок большой практической значимости. В 2002 году Нобелевская премия по химии (1/2 часть) была присуждена К. Вютриху (Швейцария) за разработку на основе ЯМР-метода установления трехмерной структуры белковых молекул. Нобелевская премия по физиологии и медицине за 2003 г. была присуждена П. Лотербуру (США) и П. Мэнсфилду (Великобритания) за создание магнитно-резонансных томографов, позволяющих получать изображение целого организма.

Основными объектами исследований методами ЯМР молекулярного строения длительное время оставались главным образом диамагнитные соединения (см., например, [12, 13] и приведенную там литературу). Несмотря на то что такая ситуация сохраняется до сих пор, есть все основания утверждать, что изучение явления ЯМР в парамагнитных системах также позволяет получать ценную информацию о молекулярном строении. Такая возможность относится, как правило, к парамагнитным комплексам, специфика которых определяется неспаренными электронами на *d*- и *f*-орбиталях. Электронно-ядерное или сверхтонкое взаимодействие (СТВ) между неспаренными электронами и ядрами парамагнитной молекулы приводят к характерным сдвигам и уширениям, связанным явной функциональной зависимостью с пространственной и электронной структурой молекулы, спектр ЯМР которой детектируется. Для парамагнитных веществ возможны разнообразные по природе релаксационные эффекты, что существенно расширяет возможности ЯМР как метода исследования. Изучение температурной

зависимости парамагнитных сдвигов и уширений сигналов позволяет находить термодинамические параметры процесса комплексообразования в растворе, изучать стехиометрию комплексов, а также особенности внутри- и межмолекулярных обменных процессов. Отсюда следует, что спектры ЯМР, трансформированные сверхтонким взаимодействием, позволяют в принципе получать обширную, зачастую уникальную информацию о строении молекул [14–17].

В качестве примера, иллюстрирующего эффективность использования спектров ЯМР, измененных сверхтонким взаимодействием, является целая серия работ, выполненных с участием автора данной публикации, с целью изучения молекулярного строения пятичленных гетероциклических соединений, содержащих в цикле помимо атомов углерода 2 или 3 атома азота (см. обзорную статью [15] и приведенную там литературу). Указанные соединения чрезвычайно широко распространены в природе. Они играют важную роль в биологических процессах и нашли разнообразное применение в медицине и технике. Этим объясняется неослабевающий интерес исследователей к азолам, а также к получаемым на их основе комплексам. Следствие такого интереса – постоянно пополняющийся список вновь синтезируемых на основе указанных циклов соединений (в подобных случаях принято говорить о получении новых производных исходных молекул). И как следствие такой тенденции – очевидная необходимость проведения новых исследований молекулярного строения таких производных. Получаемая при этом информация является необходимой основой для синтеза веществ с целью их практического применения.

Общие представления о ЯМР в парамагнитных молекулах. Специфика явления ЯМР в парамагнитных системах определяется характером сверхтонкого взаимодействия между неспаренными электронами и резонирующими ядрами, которое приводит к уширению, а также к сдвигам (контактным и псевдоконтактным) резонансных линий. Контактный сдвиг наблюдается в тех случаях, когда вероятность пребывания неспаренного электрона в месте расположения резонирующего ядра отлична от нуля. Для парамагнитного комплекса с незначительным спин-орбитальным взаимодействием величина контактного сдвига ω_k определяется выражением Бломбергена – Мак-Коннела [15]:

$$\omega_k = -A \frac{\gamma_e g_e \beta S(S+1)}{3kT\gamma_N} \quad (1)$$

где A – константа контактного сверхтонкого взаимодействия, определяемая формулой Ферми; γ_e и γ_N – гиромагнитные отношения для электрона и ядра N ; g_e – g – фактор электрона; S – спин комплекса; β – магнетон Бора; T – аб-

солютная температура; k – постоянная Больцмана.

Следовательно, эти сдвиги являются источником информации о характере связи металл – лиганд, а также об электронной структуре лигандов. Превосходные примеры, иллюстрирующие эффективность использования контактного СТВ для изучения строения многоэлектронных систем, приведены в обзоре [18].

Псевдоконтактный сдвиг наблюдается в тех случаях, когда диполь-дипольное взаимодействие между магнитными моментами неспаренных электронов и ядер не усредняется до нуля. В неявном виде этот сдвиг определяется выражением:

$$\omega_p = \frac{Const}{T} f(g)f(\varphi, r) \quad (2)$$

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

Псевдоконтактные сдвиги характеризуют пространственную структуру молекулы, что обуславливает их использование при решении различного рода структурных задач. Наиболее ярким примером плодотворного применения псевдоконтактных сдвигов для этих целей может служить метод лантанидных сдвигающих реагентов, предложенный в работах [19, 20].

В публикации [19] сообщалось о сопоставлении спектра протонного магнитного резонанса (ПМР) раствора холестерина без добавок и с добавками парамагнитного комплекса $\text{Eu}(\text{ДПМ})_3 \cdot 2\text{Py}$ (ДПМ – дипивалоилметан – является соединением 2,2,6,6-тетраметилпептан-3,5-дионом; Py – пиридин). Использование комплекса европия автор статьи объясняет очень коротким временем электронной релаксации (τ) ионов редкоземельных элементов. Поэтому комплексообразование $\text{Eu}(\text{ДПМ})_3 \cdot 2\text{Py}$ приводит к незначительному уширению резонансных линий, в то же время их парамагнитные сдвиги оказываются существенными. На рис. 1 приведен спектр ПМР холестерина в растворе четыреххлористого углерода без добавки (А) и с добавкой (В) $\text{Eu}(\text{ДПМ})_3 \cdot 2\text{Py}$ [19]. В спектре свободного лиганда (холестерола) протоны метальных, а также метиленовых и метинных групп, не связанные с атомом кислорода, резонируют в сильном поле, образуя неразрешенный мультиплет. Остальные протоны резонируют в более слабом поле. Координация холестерина с ионом европия приводит к заметному смещению резонансных линий (спектр В). Это позволило в конечном счете провести наиболее полное отнесение сигналов.

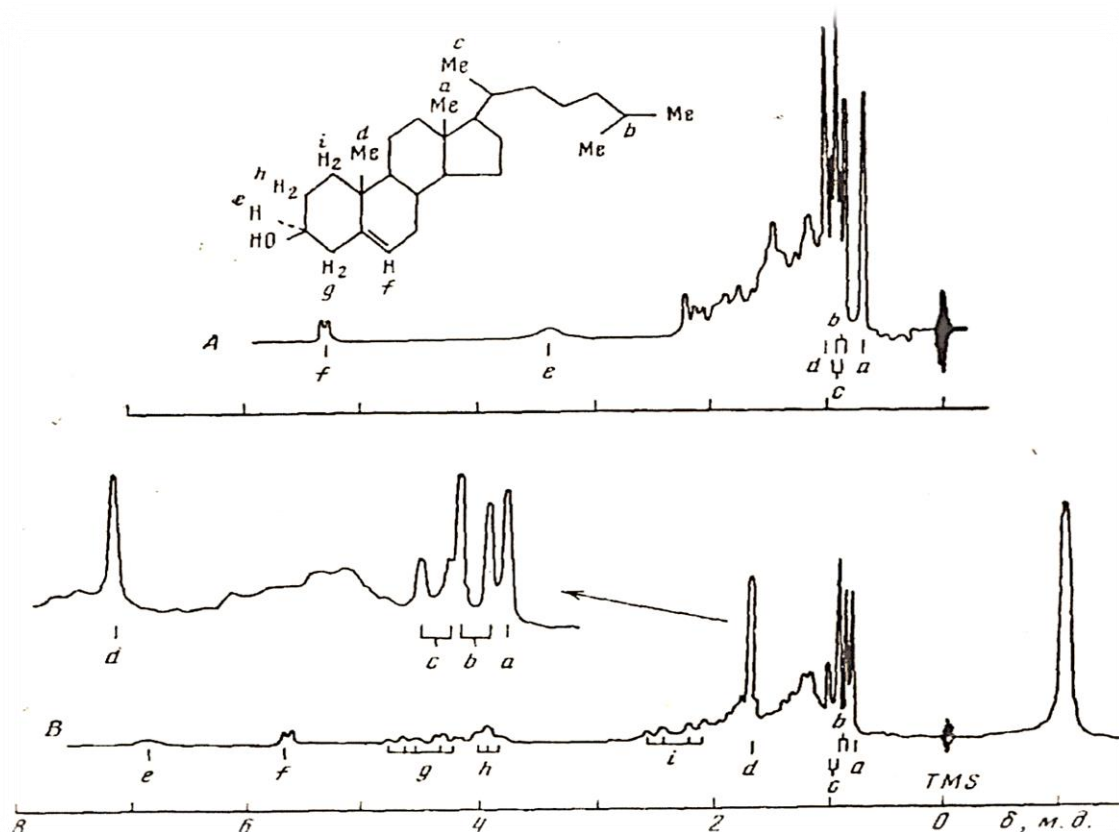


Рис. 1. А – спектр ПМР холестерина в CCl_4 ;
 В – спектр того же вещества, но с добавкой $\text{Eu}(\text{DPM})_3 \cdot 2\text{Py}$

Fig. 1: A – The NMR spectra range of cholesterol in CCl_4 ;
 B – the NMR spectra of the same substance with the addition of $\text{Eu}(\text{DPM})_3 \cdot 2\text{Py}$

Способность $\text{Eu}(\text{ДПМ})_3 \cdot 2\text{Py}$ индуцировать относительно большие парамагнитные сдвига, зависящие от концентрации комплекса в исследуемом образце, без существенного уширения резонансных линий указывает на то, что этот комплекс может быть использован как сдвигающий реагент.

Вслед за Хинкли Сандерс и Вильямс сообщили, что $\text{Eu}(\text{ДПМ})_3$ является превосходным сдвигающим реагентом [20]. Координируясь с неподеленной электронной парой функциональной группы, это соединение европия индуцирует значительные парамагнитные сдвиги. Например, в спектрах ПМР бензинового спирта ароматические протоны обуславливают широкий неразрешенный синглет. При добавлении в раствор $\text{Eu}(\text{ДПМ})_3$ спектр становится доступным для анализа по правилам для спектров первого порядка. Индуцируемые сдвиги быстро уменьшаются с увеличением числа связей, разделяющих гидроксильную группу и соответствующие протоны. При добавлении в раствор *n*-гексанола $\text{Eu}(\text{ДПМ})_3$ анализ его спектра по правилам для спектров первого порядка также оказывается возможным (рис. 2) [20].

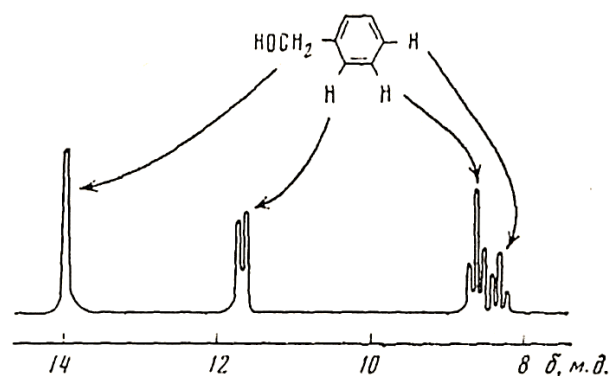


Рис. 2. Спектр ПМР бензинового спирта в присутствии $\text{Eu}(\text{DPM})_3$

Fig. 2. NMR spectrum of benzyl alcohol in the presence of $\text{Eu}(\text{DPM})_3$.

Работы Хинкли [19] и Сандерса [20] вызвали (особенно в первой половине 1970-х годов) появление, иногда одновременно в разных странах, большого числа публикаций, в частности, обзоров (по приблизительным подсчетам более 40). Ряд из них остаются актуальными до настоящего

времени, а часть представляет интерес только в историческом ракурсе исследования парамагнитных сдвигов. Вместе с тем это были пионерные работы, которые заложили основы тех успехов в использовании парамагнитных комплексов для спектрального анализа, которые достигнуты к настоящему времени [21].

Помимо упомянутых выше публикаций [19, 20] здесь уместно отметить работу [22], авторы которой, по-видимому, впервые, использовали парамагнитные уширения, обусловленные СТВ, в структурных исследованиях. На рис. 3 приведены спектры одного из изомеров диметилпиразола без и с добавкой $\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Наблюдаемая трансформация спектра является следствием координации молекула пиразола атомом N-2 с парамагнитной добавкой никеля.

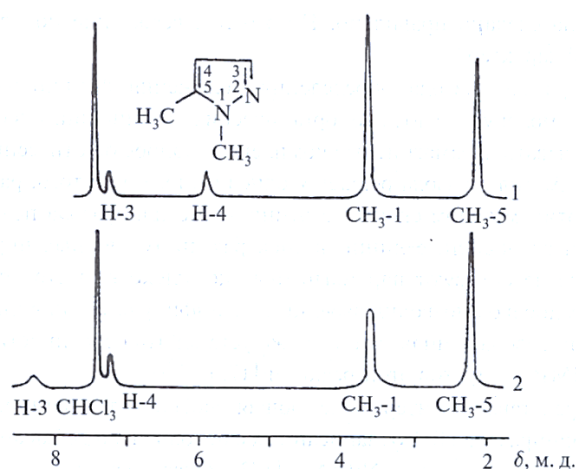
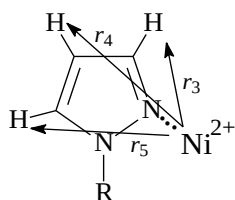


Рис. 3. Спектры ПМР 1,5-диметилпиразола без (1) и с добавкой (2) парамагнитного комплекса $\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Fig. 3. NMR spectrum of 1,5-dimethylpyrazole without (1) and with (2) additive of $\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Так как уширение сигнала протона H_4 , положение которого в спектре известно, существенно меньше уширения сигнала другого протона пиразольного цикла, то этот изомер является 1,5-диметилпиразолом, в котором $r_5^{-6} \ll r_3^{-6}$ (r – расстояние от координирующего иона до соответствующего ядра атома, сигнал которого детектируется; см. следующий раздел), что иллюстрирует ниже приведенная схема:



Более того, расшифровка спектров 3- и 5-замещенных пиразола позволило отнести ре-

зонансные линии в спектрах дизамещенных пиразолов, которые не образуют парамагнитные комплексы. До публикации [22] не было надежного метода отнесения изомеров пиразола, образованных замещением водорода в третьем и пятом положениях. Как показали авторы указанной работы, метод расшифровки спектров ЯМР сложных органических молекул, основанный на использовании особенностей спектров ЯМР в парамагнитных системах, достаточно прост и надежен.

Следует отметить, что очень часто спектры ЯМР высокого разрешения парамагнитных комплексов записать не удается прежде всего из-за большого уширения сигналов. Особенно это относится к сигналам ЯМР от углерода, азота, других атомов, которые составляют остов молекулы. Например, уширение сигналов от протонов может достигать сотен и даже тысяч герц. Что касается углеродных сигналов, то они могут уширяться настолько, что их детектирование становится вообще невозможным. Парамагнитные сдвиги могут быть достаточно большими по величине (в сравнении с типичным спектральным диапазоном диамагнитных соединений) и разными по знаку, что также усложняет задачу детектирования сигналов индивидуальных парамагнитных частиц (комплексов и радикалов).

Рост синтезируемых и выделяемых из природного сырья соединений существенно расширяет круг соединений, доступных для изучения в них СТВ. Ситуация стала принципиально меняться также с появлением коммерческих фурье-спектрометров, работающих в импульсном режиме. Применение современных ЯМР-спектрометров позволяет записывать спектры 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 спектральной информации. Использование температурных приставок позволяет проводить сложные динамические исследования с участием парамагнитных систем. Поэтому можно выразить уверенность в расширении исследований парамагнитных соединений на основе спектроскопии ЯМР высокого разрешения. Эффективность использования СТВ для изучения тонких деталей молекулярного строения при детектировании сигналов на импульсных ЯМР-спектрометрах иллюстрируют исследования, отраженные, например, в работах [14, 16, 17, 23–32].

МЕТОД ПАРАМАГНИТНЫХ ДОБАВОК

Как уже отмечалось, очень часто спектр ЯМР высокого разрешения парамагнитного комплекса не удается записать из-за значительной ширины резонансных линий. Особенно это относится к сигналам ЯМР от атомов углерода, азота и дру-

гих атомов, составляющих остов молекул. 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 становится проблематичным.

На рис. 4 и 5 приведены спектры ЯМР ^{13}C 1-винилимидазола (ВИМ), а также его комплекса с CoCl_2 – $(\text{ВИМ})_4\text{CoCl}_2$, записанные при комнатной температуре (растворитель CDCl_3). Спектр ВИМ представлен с развязкой от протонов, а его комплекс с кобальтом – без развязки от протонов [24].

На рис. 4, 5 звездочкой отмечены сигналы растворителя. Как и следовало ожидать, в спектре на рис. 5 содержится пять сигналов. Сигнал атома C_α винильной группы представлен дублетом вследствие спин-спиновой связи с протоном H_α , а сигнал атома C_β – триплетом ввиду спин-спинового взаимодействия с прото-

нами H_α и H_β . Атомы углеродов имидазольного цикла обуславливают появление трех сильно уширенных сигналов, существенно смещенных также относительно положения в спектре ^{13}C ЯМР некоординированного ВИМ (рис. 4). В спектре ВИМ с никелем проявляются только сигналы атомов винильной группы (т.е. C_α и C_β), сигналы же атомов углерода имидазольного кольца не обнаружены вследствие их сильного парамагнитного уширения. По этой причине в спектре ЯМР ^{13}C , например, парамагнитного комплекса меди сигналы от атомов углерода вообще не детектируются. Отмеченные спектральные особенности обусловлены тем, что время релаксации электронного спина в комплексах кобальта, никеля и меди существенно различны: наиболее короткое оно у комплекса кобальта – порядка 10^{-12} с, и существенно больше у комплекса меди – порядка 10^{-9} с.

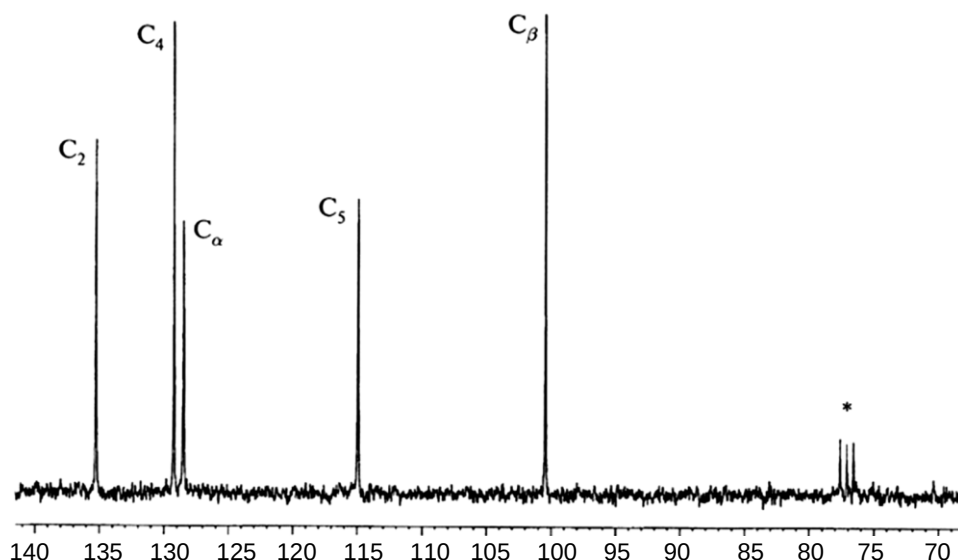


Рис. 4. Спектр ^{13}C ЯМР 1-винилимидазола

Fig. 4. ^{13}C NMR spectrum of 1-vinylimidazole.

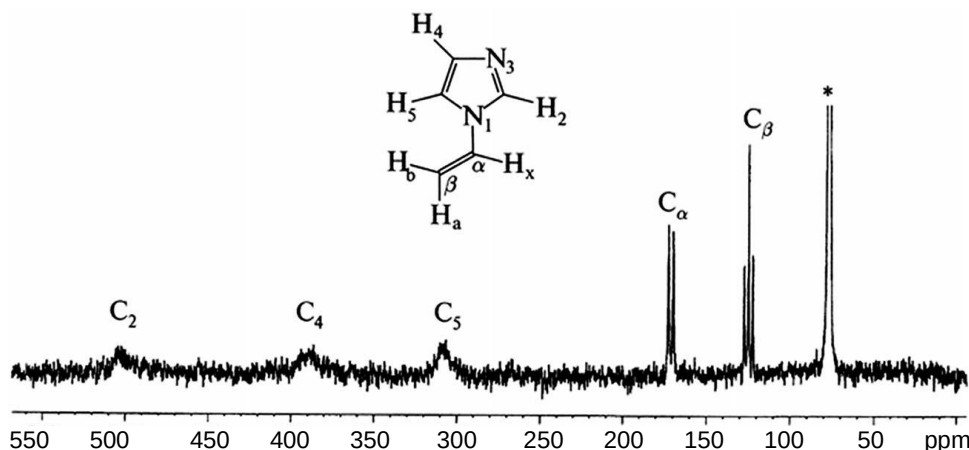


Рис. 5. Спектр ^{13}C ЯМР комплекса $(\text{ВИМ})_4\text{CoCl}_2$

Figure 5. ^{13}C NMR spectrum of $(\text{VIM})_4\text{CoCl}_2$ complex

Чем меньше указанное время, тем короче контакт резонирующих ядер с нескомпенсированным электронным спином. В конечном счете трансформация спектра ЯМР будет, естественно, менее выражена, что и имеет место в обсуждаемых спектрах. Следует добавить, что из элементов подгруппы железа именно парамагнитный ион Co^{2+} можно использовать в качестве сдвигающего реагента. В ряде случаев подходящим для этих целей может оказаться также и ион Ni^{2+} .

Трудности, обусловленные парамагнитным уширением, можно обойти, если снимать спектры растворов образцов, в которых молярная доля (P) парамагнитной добавки много меньше единицы. В результате быстрого обмена молекул между координационной сферой комплекса и свободным лигандом наблюдаемый спектр оказывается усредненным. При этом вид его будет зависеть, в частности, от характера электронно-ядерного взаимодействия в парамагнитном комплексе, а также от его пространственного строения (от относительного расположения молекул лигандов и координирующего иона). В условиях быстрого обмена наблюдаемое уширение (Δ) сигналов в спектрах ЯМР определяется выражением [15]:

$$\Delta = Br^{-6} + C\delta^2, \quad (3)$$

где δ – наблюдаемый контактный парамагнитный сдвиг резонансной линии (смещение сигнала данного резонирующего ядра в спектре с добавкой парамагнитной добавки по отношению положения в спектре образца, не содержащего парамагнитную добавку); r – расстояние от координирующего иона до резонирующего ядра; B и C – постоянные величины для исследуемого образца при данной температуре. Для комплексов, в спектрах которых парамагнитные сдвиги являются псевдоконтактными, уширение сигналов определяется выражением

$$\Delta = Br^{-6}. \quad (4)$$

Использование метода сводится к записи спектров ЯМР с добавками парамагнитного комплекса и без них. Требования, которые предъявляются к растворителю, сводятся к тому, что молекулы его не должны координировать с парамагнитной добавкой. При использовании лантанидных сдвигающих реагентов типичными растворителями являются CCl_4 , CHCl_3 , бензол. Нередко для этого подходит CH_3OH , если в ка-

честве субстрата выступают вещества, координирующие с лантанидными сдвигающими реагентами пиридиновым атомом азота. Дейтерированные аналоги этих растворителей в настоящее время являются легкодоступными. При использовании в качестве добавок парамагнитных комплексов элементов группы железа, помимо CHCl_3 , удобно использовать CH_3NO_2 , а также DMCO . В качестве стандарта удобно применять ГМДС.

Типичная температура, при которой записываются спектры, составляет $45\text{--}50^\circ\text{C}$, если в качестве добавки используются ЛСР. Для добавок железа она может быть значительно выше. Все зависит выполнения условий быстрого обмена. Явным признаком их невыполнения являются одинаковые уширения всех сигналов в спектре ЯМР независимо от расстояния между резонирующим ядром и координирующим ионом [15]. Концентрация P парамагнитной добавки по отношению к растворенному в образце субстрату должна составлять $10^{-3}\text{--}10^{-2}$. В данном интервале следует сделать 7–10 добавок. Это оказывается достаточным для того, чтобы, во-первых, убедиться в линейном характере зависимости $\delta = \delta(P)$ наблюдаемых сдвигов.

Опыт показывает, что для получения качественных спектров ^1H достаточно растворить в образце стандартного объема ($0,7\text{ см}^3$) примерно 10 мг субстрата (при его молекулярном весе порядка 100–200). Такого количества вещества оказывается достаточно для того, чтобы оперативно записать спектры высокого качества (с хорошим соотношением сигнал/шум). Конечно, современные спектрометры, работающие в импульсном режиме, позволяют работать фактически с любым количеством субстрата. Здесь имеются в виду концентрации, которые позволяют получать необходимую спектральную информацию в сравнительно небольшие промежутки времени.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной публикации приведены основные положения метода, основанного на использовании спектров ядерного магнитного резонанса жидкой фазы, трансформированных электронно-ядерным или сверхтонким взаимодействием. Показано, что явная зависимость парамагнитных сдвигов и ширины сигналов от пространственного и электронного строения парамагнитных молекул позволяет получать нередко уникальную информацию о строении и динамике вещества на молекулярном уровне из спектров ЯМР высокого разрешения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Попл Дж., Шнейдер В., Бернштейн Г. Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения / пер. с англ. В.Ф. Быстрова [и др.]. М.: Иностранная литература, 1962. 592 с.
2. Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения: в 2 т. / пер. с англ. под ред. В.Ф. Быстрова, Ю.Н. Шейнкера. М.: Мир. Т. 1. 1968. 630 с.; Т. 2. 1969. 468 с.
3. Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный

резонанс и его применение в химии / пер. с англ. И.Н. Марова. М.: Мир, 1970. 447 с.

4. Хеберлен У., Меринг М. ЯМР высокого разрешения в твердых телах / пер. с англ.; под ред. Г.В. Скроцкого, Э.Т. Липпмаа. М.: Мир, 1980. 504 с.

5. Сликтер Ч.П. Основы теории магнитного резонанса: 2-е изд., пересмотренное, доп. и испр. / пер. с англ. под ред. Г.В. Скроцкого. М.: Мир, 1981. 448 с.

6. Сергеев Н.М. Спектроскопия ЯМР (для химиков-органиков). М.: Изд-во МГУ, 1981. 279 с.

7. Федотов М.А. Ядерный магнитный резонанс в растворах неорганических веществ. Новосибирск: Наука, 1986. 196 с.

8. Эрнст Р., Боденхаузен Дж., Вокаун А. ЯМР в одном и двух измерениях / пер. с англ. под ред. К.М. Салихова. М.: Мир, 1990. 711 с.

9. Chizhik V.I., Chernyshev Yu.S., Donets V., Frolov V.V., Komolkin A.V., Shelyapina M.G. Magnetic Resonance and Its Applications. Springer International Publishing, Switzerland, 2014. 773 p.

10. Панюшкин В.Т., Черныш Ю.Е., Волинкин В.А., Бородин Г.С., Бородин И.Г. Ядерный магнитный резонанс в структурных исследованиях. М.: КРАСАНД, 2016. 352 с.

11. Ushakov I.A., Voronov V.K., Adamovich S.N., Mirskov R.G., Mirskova A.N. The NMR study of biologically active metallated alkanol ammonium ionic liquids // Journal of Molecular Structure. 2016. Vol. 1103. P. 125–131. DOI: 10.1016/j.molstruc.2015.08.074

12. Alkorta I., Elguero J., Denisov G.S. A review with comprehensive data on experimental indirect scalar NMR spin-spin coupling constants across hydrogen bonds // Magnetic Resonance in Chemistry. 2008. Vol. 46. No. 7. P. 599–624. DOI: 10.1002/mrc.2209.

13. Lodewyk M.W., Siebert M.R., Tantillo D.J. Computational prediction of ^1H and ^{13}C chemical shifts: a useful tool for natural product, mechanistic, and synthetic organic chemistry // Chem. Rev. 2012. Vol. 112. P. 1839–1862. DOI: 10.1021/cr200106v

14. Babailov S.P. Lanthanide paramagnetic probes for NMR spectroscopic studies of molecular conformational dynamics in solution: Applications to macrocyclic molecules // Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. 2008. Vol. 52. No. 1. P. 1–21. DOI: 10.1016/j.pnmrs.2007.04.002

15. Воронов В.К., Ушаков И.А. Ядерный магнитный резонанс высокого разрешения в парамагнитных комплексах // Успехи химии. 2010. Т. 79. С. 835–847. DOI: 10.1070/RC2010v079n10ABEH004157

16. Di Pietro S., Piano S.L., Di Bari L. Pseudo-contact shifts in lanthanide complexes with variable crystal field parameters // Coordination Chemistry Reviews. 2012. Vol. 255. No. 23–24. P. 2810–2820. DOI: 10.1016/j.ccr.2011.05.010

17. Bertini I., Luchinat C., Parigi G. Moving the frontiers in solution and solid-state bioNMR // Coordination Chemistry Reviews. 2011. Vol. 255. Issue 7–8.

P. 649–663. DOI: 10.1016/j.ccr.2010.09.001

18. Итон Д.Р., Филлипс В.Д. Ядерный магнитный резонанс в парамагнитных соединениях // Журнал структурной химии. 1968. Т. 9. No. 1. С. 153–183.

19. Hinckley C.C. Paramagnetic shifts in solutions of cholesterol and the dipyrindine adduct of tris(dipivalomethanato) europium(III). A shift reagent // J. Am. Chem. Soc. 1969. Vol. 91. No. 18. P. 5160–5162.

20. Sanders J.K.M., Williams D.H. A shift reagent for use in NMR spectroscopy. A first-order spectrum of *n*-hexanol // Chem. Com. 1970. No. 7. P. 422–423.

21. Voronov V.K., Podoplelov A.V. Paramagnetic complexes in high resolution NMR spectroscopy. New York: Nova Science Publishers, 2015. 181 p.

22. Zaev E.E., Voronov V.K., Shvartsberg M.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. No. 5. P. 617–622.

23. Andersson J., Hedin P., Johansson J., Nordström I., Nydén M. Coordination of imidazoles by Cu(II) and Zn(II) as studied by NMR relaxometry, EPR, far-FTIR vibrational spectroscopy and ab initio calculations: effect of methyl substitution // The Journal of Physical Chemistry. A. 2010. Vol. 114. No. 50. P. 13146–13153. DOI: 10.1007/s00396-011-2461-5

24. Воронов В.К., Ушаков И.А., Байкалова Л.В. Спектры ЯМР парамагнитных комплексов 1-винилимидазола с элементами группы железа // Известия Академии наук. Серия химическая. 2005. N 6. С. 1430–1433.

25. Hiller S., Wider G., Wüthrich, K. APSY-NMR with proteins: practical aspects and backbone assignment // Journal of Biomolecular NMR. 2008. Vol. 42. Issue 3. P. 179–195. DOI: 10.1007/s10858-008-9266-y

26. Hornemann S., von Schroetter C., Damberger F.F., Wüthrich, K. Prion protein–detergent micelle interactions studied by NMR in solution // J. Biol. Chem. 2009. Vol. 284. No. 34. P. 22713–22721. DOI: 10.1074/jbc.M109.000430

27. Jaroniec C.P. Solid-state nuclear magnetic resonance structural studies of proteins using paramagnetic probes // Solid State Nuclear Magnetic Resonance. 2012. Vol. 43–44. P. 1–13. DOI: 10.1016/j.ssnmr.2012.02.007

28. 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. Vol. 50. No. 5. P. 350–356. DOI: 10.1002/mrc.3799

29. Voronov V.K. NMR Spectra Transformed by Electron-Nuclear Coupling as Indicator of Structural Peculiarities of Magnetically Active Molecular Systems // J. Phys. Chem. A. 2016. Vol. 120. P. 6688–6692. DOI: 10.1021/acs.jpca.6b05319

30. Voronov V.K., Ushakov I.A. Structure and

Intramolecular Dynamics of Biologically Active Compounds: Analysis of NMR Spectra Transformed by Spin Labels // *Applications of NMR Spectroscopy*. 2016. Vol. 5. P. 159–218. DOI: 10.2174/9781681082875116050006

31. Babailov S.P., Peresypkina E.V., Journaux Y., Vostrikova K.E. Nickel(II) complex of a biradical: structure, magnetic properties, high NMR temperature sensitivity and moderately fast molecular dy-

namics // *Sensors and Actuators, B: Chemical*. 2017. Vol. 239. P. 405–412. DOI: 10.1016/j.snb.2016.08.015

32. Abraham R.J., Filippi M., Petrillo G., Piaggio P., Vladiskovic C., Sancassan F. A theoretical and NMR lanthanide induced shift (LIS) investigation of the conformations of lactams // *Magn. Reson. Chem.* 2017. Vol. 55. No. 12. P. 1059–1072. DOI: 10.1002/mrc.4643

REFERENCES

1. Pople J.A., Schneider W.G., Bernstein H.J. *High-resolution nuclear magnetic resonance*. New York: Mc-Graw-Hill, 1959. (Russ. ed.: Popl Dzh., Shneider V., Bernstein G. *Spektry yadernogo magnitnogo rezonansa vysokogo razresheniya*. Moscow: Inostrannaya literatura Publ., 1962, 592 p.)

2. Emsley J.W., Feeney J., Sutcliffe L.H. *High resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy*. Oxford: Pergamon Press, 1965. (Russ. ed.: Emsli Dzh., Finei Dzh., Satklif L. *Spektroskopiya yadernogo magnitnogo rezonansa vysokogo razresheniya*. Moscow: Mir Publ., vol. 1, 1968, 630 p.; vol. 2, 1969, 468 p.)

3. Carrington A., McLachlan A.D. Introduction to magnetic resonance with application to chemistry and chemical physics. New York, Evanston, London: Harper & Row Publ., 1967. (Russ. Ed.: Kerrington A., Mak-Lechlan E. *Magnitnyi rezonans i ego primeneniye v khimii*. Moscow: Mir Publ., 1970, 447 p.)

4. Kheberlen U., Mering M. *YaMR vysokogo razresheniya v tverdykh telakh* [NMR high resolution in solids]. Moscow: Mir Publ., 1980, 504 p.

5. Slichter C.P. Principles of magnetic resonance. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1980. (Russ. Ed.: Slikter Ch.P. *Osnovy teorii magnitnogo rezonansa*. Moscow: Mir Publ., 1981, 448 p.)

6. Sergeev N.M. *Spektroskopiya YaMR (dlya khimikov-organikov)* [NMR spectroscopy for organic chemists]. Moscow: Moscow State University Publ., 1981, 279 p.

7. Fedotov M.A. *Yadernyi magnitnyi rezonans v rastvorakh neorganicheskikh veshchestv* [Nuclear magnetic resonance in solutions of inorganic substances]. Novosibirsk: Nauka Publ., 1986, 196 p.

8. Ernst R., Bodenkhauzen Dzh., Vokaun A. *YaMR v odnom i dvukh izmereniyakh* [Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions]. Moscow: Mir Publ., 1990, 711 p.

9. Chizhik V.I., Chernyshev Yu.S., Donets V., Frolov V.V., Komolkin A.V., Shelyapina M.G. *Magnetic Resonance and its Applications*. Switzerland: Springer International Publishing, 2014, 773 p.

10. Panyushkin V.T., Chernysh Yu.E., Volynkin V.A., Borodkin G.S., Borodkina I.G. *Yadernyi magnitnyi rezonans v strukturnykh issledovaniyakh* [Nuclear magnetic resonance in structural researches]. Moscow. KRASAND Publ., 2016, 352 p.

11. Ushakov I.A., Voronov V.K., Adamovich S.N., Mirskov R.G., Mirskova A.N. The NMR study of

biologically active metallated alkanol ammonium ionic liquids. *Journal of Molecular Structure*. 2016, vol. 1103, pp. 125–131. DOI: 10.1016/j.molstruc.2015.08.074.

12. Alkorta I., Elguero J., Denisov G.S. A review with comprehensive data on experimental indirect scalar NMR spin-spin coupling constants across hydrogen bonds. *Magnetic Resonance in Chemistry*. 2008, vol. 46, no. 7, pp. 599–624. DOI: 10.1002/mrc.2209

13. Lodewyk M.W., Siebert M.R., Tantillo D.J. Computational prediction of ^1H and ^{13}C chemical shifts: a useful tool for natural product, mechanistic, and synthetic organic chemistry. *Chem. Rev.* 2012, vol. 112, pp. 1839–1862. DOI: 10.1021/cr200106v

14. Babailov S.P. Lanthanide paramagnetic probes for NMR spectroscopic studies of molecular conformational dynamics in solution: Applications to macrocyclic molecules. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. 2008, vol. 52, no. 1, pp. 1–21. DOI: 10.1016/j.pnmrs.2007.04.002.

15. Voronov V.K., Ushakov I.A. High-resolution nuclear magnetic resonance in paramagnetic complexes. *Uspekhi khimii*. 2010, vol. 79, pp. 835–847. (In Russian). DOI: 10.1070/RC2010v079n10ABEH004157

16. Di Pietro S., Piano S.L., Di Bari L. Pseudo-contact shifts in lanthanide complexes with variable crystal field parameters. *Coordination Chemistry Reviews*. 2012, vol. 255, no. 23–24, pp. 2810–2820. DOI: 10.1016/j.ccr.2011.05.010

17. Bertini I., Luchinat C., Parigi G. Moving the frontiers in solution and solid-state bioNMR. *Coordination Chemistry Reviews*. 2011, vol. 255, issue 7–8, pp. 649–663. DOI: 10.1016/j.ccr.2010.09.001.

18. Iton D.R., Phillips V.D., Eaton D.R., Phillips V.D. Nuclear magnetic resonance in paramagnetic compounds. *Zhurnal strukturnoi khimii*. 1968, vol. 9, no. 1, pp. 153–183. (In Russian)

19. Hinckley C.C. Paramagnetic shifts in solutions of cholesterol and the dipyrindine adduct of tris(dipivalomethanato) europium(III). A shift reagent. *J. Am. Chem. Soc.* 1969, vol. 91, no. 18, pp. 5160–5162.

20. Sanders J.K.M., Williams D.H. A shift reagent for use in NMR spectroscopy. A first-order spectrum of *n*-hexanol. *Chem. Com.* 1970, no. 7, pp. 422–423.

21. Voronov V.K., Podoplelov A.V. *Paramagnetic*

complexes in high resolution NMR spectroscopy. New York: Nova Science Publishers, 2015, 181 p.

22. Zaev E.E., Voronov V.K., Shvartsberg M.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, no. 5, pp. 617–622.

23. Andersson J., Hedin P., Johansson J., Nordström I., Nydén M. Coordination of imidazoles by Cu(II) and Zn(II) as studied by NMR relaxometry, EPR, far-FTIR vibrational spectroscopy and ab initio calculations: effect of methyl substitution. *The Journal of Physical Chemistry. A*. 2010, vol. 114, no. 50, pp. 13146–13153. DOI: 10.1007/s00396-011-2461-5

24. Voronov V.K., Ushakov I.A., Baikalo L.V. Spectra of NMR paramagnetic complexes 1-vinylimidazol with elements of the group of Iron. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya khimicheskaya*. 2005, no. 6, pp. 1430–1433. (In Russian).

25. Hiller S., Wider G., Wüthrich, K. APSY-NMR with proteins: practical aspects and backbone assignment. *Journal of Biomolecular NMR*. 2008, vol. 42, issue 3, pp. 179–195. DOI: 10.1007/s10858-008-9266-y

26. Hornemann S., von Schroetter C., Damberger F.F., Wüthrich, K. Prion protein–detergent micelle interactions studied by NMR in solution. *J. Biol. Chem.* 2009, vol. 284, no. 34, pp. 22713–22721. DOI: 10.1074/jbc.M109.000430.

27. Jaroniec C.P. Solid-state nuclear magnetic resonance structural studies of proteins using paramagnetic probes. *Solid State Nuclear Magnetic Res-*

onance. 2012, vol. 43–44, pp. 1–13. DOI: 10.1016/j.ssnmr.2012.02.007

28. 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, vol. 50, no. 5, pp. 350–356. DOI: 10.1002/mrc.3799.

29. Voronov V.K. NMR Spectra Transformed by Electron-Nuclear Coupling as Indicator of Structural Peculiarities of Magnetically Active Molecular Systems. *J. Phys. Chem. A*. 2016, vol. 120, pp. 6688–6692. DOI: 10.1021/acs.jpca.6b05319.

30. Voronov V.K., Ushakov I.A. Structure and Intramolecular Dynamics of Biologically Active Compounds: Analysis of NMR Spectra Transformed by Spin Labels. *Applications of NMR Spectroscopy*. 2016, vol. 5, pp. 159–218. DOI: 10.2174/9781681082875116050006

31. Babailov S.P., Peresyphkina E.V., Journaux Y., Vostrikova K.E. Nickel(II) complex of a biradical: structure, magnetic properties, high NMR temperature sensitivity and moderately fast molecular dynamics. *Sensors and Actuators. B: Chemical*. 2017, vol. 239, pp. 405–412. DOI: 10.1016/j.snb.2016.08.015.

32. Abraham R.J., Filippi M., Petrillo G., Piaggio P., Vladiskovic C., Sancassan F. A theoretical and NMR lanthanide-induced shift (LIS) investigation of the conformations of lactams. *Magn. Reason. Chem.* 2017, vol. 55, no. 12, pp. 1059–1072. DOI: 10.1002/mrc.4643.

Критерии авторства

Воронов В.К. выполнил экспериментальную работу, на основании полученных результатов провел обобщение и написал рукопись. Воронов В.К. имеет на статью авторские права и несет ответственность за плагиат.

Contribution

Vladimir K. Voronov carried out the experimental work, on the basis of the results summarized the material and wrote the manuscript. Vladimir K. Voronov has exclusive author's rights and bears responsibility for plagiarism.

Conflict of interests

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Конфликт интересов

The author declares no conflict of interests regarding the publication of this article.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Воронов Владимир Кириллович, ✉
д.х.н., профессор,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
e-mail: vladim.voronov1945@yandex.ru

AUTHORS' INDEX

Vladimir K. Voronov, ✉
Dr. Sci. (Chemistry), Professor,
Irkutsk National Research Technical University,
e-mail: vladim.voronov1945@yandex.ru