

ПРАВИТЕЛЬСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра Ядерно-Физических Методов Исследования
Направление «Физика»



**Ядерная магнитная релаксация в водных растворах
(H₂O – D₂O) солей редкоземельных элементов.**

Магистерская диссертация студента
Сократилина Сергея Владимировича

Научный руководитель:
д. ф. – м. н., проф. В. И. Чижик

Рецензент:
к. ф. – м. н., доц. Ю. В. Богачев

Санкт-Петербург

2017

Оглавление

Введение	5
1. Ядерная магнитная релаксация в растворах парамагнитных веществ	10
1.1. Роль релаксационных процессов в явлении ядерного магнитного резонанса.....	10
1.2. Вероятности релаксационных переходов.....	13
1.2.1. Гамильтониан системы ядер.....	14
1.2.2. Вероятности релаксационных переходов	15
1.2.3. Функция корреляции	16
1.2.4. Релаксация в присутствии обменных процессов.....	18
1.3. Механизм ядерной магнитной релаксации	19
1.3.1. Диполь – дипольная релаксация	19
1.3.2. Скалярная релаксация	20
1.3.3. Квадрупольная релаксация	21
1.4. Парамагнитные растворы электролитов.....	21
2. Экспериментальная часть	25
2.1. Методы измерения времени релаксации ядер	25
2.1.1. Спин - решеточная релаксация (T_1)	25
2.1.2. Спин - спиновая релаксация (T_2).....	25
2.1.3. Измерение коэффициентов диффузии методом ядерного магнитного резонанса.....	26

2.2. Используемые приборы.....	26
3. Исследование водных растворов солей редкоземельных элементов методом ЯМР	28
3.1. Исследование растворов электролитов методов ядерной магнитной релаксации	28
3.2. Результаты экспериментов и обсуждение.....	31
3.2.1. Nd ³⁺	31
3.2.2. Yb ³⁺	35
3.2.3. Sm ³⁺	39
3.2.4. Eu ³⁺	41
3.3. Выводы по Главе 3.....	43
4. Исследование методом ядерного магнитного резонанса водных растворов комплексов фуллеренов с внедренными ионами Gd³⁺ и Fe³⁺	45
4.1. Объекты исследования	45
4.1.1. Фуллерен.....	45
4.1.2. Эндоэдральные фуллерены.....	45
4.1.3. Синтез объектов исследования.....	46
4.1.4. Исследуемые растворы	47
4.2. Обзор исследований водных растворов комплексов фуллеренов с внедренными ионами Gd ³⁺ и Fe ³⁺	48
4.3. Результаты экспериментов и обсуждение.....	49
4.3.1. Концентрационные зависимости скоростей релаксации.....	49

4.3.2. Диффузия.....	54
4.4. Выводы по Главе 4.....	59
Заключение.....	61
Список литературы	63
Приложение А: Синтез фуллеренов	68
Благодарности.....	74

Введение

Электролитные растворы привлекают внимание многих ученых из-за их важности в различных физических, химических, биологических и технологических процессах. Среди многочисленных методов, применяемых для изучения микроструктуры растворов электролитов, заметное место занимает ядерный магнитный резонанс (ЯМР). Ядерный магнитный резонанс является мощным средством для изучения внутренней структуры вещества, причем в исследованиях важную роль играет метод ядерной магнитной релаксации. Прямых аналогов релаксационных процессов среди физических явлений, определяющих спектры в инфракрасной, видимой и высокочастотной спектроскопии, нет. Процессы релаксации определяются взаимодействием ядер с флуктуирующими магнитными или неоднородными электрическими полями в средах, и их исследование связано с двумя проблемами:

- взаимодействием магнитных или электрических мультиполей ядер с флуктуирующими электромагнитными полями,
- влияние характера и скорости теплового движения молекул на флуктуации поля.

Молекулярное движение зависит от физико-химических условий в веществах, и это обстоятельство позволяет определять микроструктурные детали.

Существует много работ, связанных с исследованием микроструктуры ионных растворов методом ЯМР и, в частности, с использованием ЯМР - релаксации (см., например [1-7]).

Наиболее надежные результаты были получены:

- Когда спектры ЯМР состоят из отдельных линий, принадлежащих молекулам (или ионам) растворителя, которые расположены в различных подструктурах раствора (относительно редкий случай медленного обмена).
- Когда растворы содержат парамагнитные ионы с длинными временами спиновой релаксации.

Очень трудно интерпретировать экспериментальные данные для растворов диамагнитных электролитов (особенно в случае быстрого обмена ядер среди всех возможных состояний), для систем с парамагнитными ионами, характеризующимися короткими временами спиновой релаксации электронов [9].

Например, для растворов солей редкоземельных элементов характерна очень быстрая электронная релаксация, причем обычно релаксация настолько быстрая, что линии электронного парамагнитного резонанса сильно уширяются и становятся ненаблюдаемыми. Таким образом, с одной стороны, ядерный магнитный резонанс становится единственным методом, позволяющим изучать динамику поведения электронов, но с другой, из экспериментов по ядерной релаксации, контролируемой диполь - дипольными и скалярными взаимодействиями, невозможно определить параметры молекулярного движения около парамагнитных ионов. Метод, который позволяет обойти указанную трудность и получить информацию о микроструктуре гидратных оболочек парамагнитных ионов с короткими временами электронной релаксации, основан на сравнительном изучении концентрационных и температурных зависимостей скоростей релаксации протонов и дейтронов [9, 10].

В настоящее время объем использования редкоземельных металлов огромен. Начиная со стекольной промышленности и заканчивая металлургической: использование в качестве катализаторов на нефтеперерабатывающих заводах, люминесцентных активаторов, в электрокерамических соединениях, в высокотемпературных сверхпроводниках [11], в лазерах или световых приборах [12]. Гадолиний в соединениях применяется в магнитно-резонансной томографии в качестве контрастирующего агента. На данный момент используются контрастные препараты под названиями «Гадовист», «Магневист», содержащие ионы металла [13].

Несмотря на многочисленные исследования [14, 15], остается множество неясных вопросов, связанных как с построением гидратных оболочек около ионов металлов и их комплексов, так и по описанию процессов релаксации.

Целью данной работы является изучение водных растворов солей редкоземельных элементов, а также комплексов фуллеренов с внедренными ионами Gd^{3+} и Fe^{3+} .

Положения, выносимые на защиту:

1. Данные, полученные с помощью исследования ЯМР-релаксации дейтронов, подтверждают мнение, что ионы в начале ряда редкоземельных элементов ($Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}$) имеют, в водных растворах, координационное число $n_1 = 9$, а в конце этого ряда (Yb^{3+}) – $n_1 = 8$.
2. На основе полученных данных для ионов $Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Yb^{3+}$ можно утверждать, что во втором слое гидратных оболочек ионов редкоземельных элементов содержится $2n_1$ молекул воды.
3. Эндоэдральные металлофуллерены с ионами Gd^{3+} превосходят коммерчески доступный аминный комплекс Gd^{3+} «Магневист», по релаксационной эффективности в 3,5 раза, то есть полученные данные

говорят о перспективности использования эндометаллофуллеренов с ионами Gd^{3+} для создания нового класса высокоэффективных контрастных веществ для МРТ.

4. Комплексы фуллеренов с ионами Fe^{3+} сильно превосходят коммерчески доступные, по скорости спин-спиновой релаксации. Эндометаллофуллерены с ионами Fe^{3+} и комплексы фуллеренов с ионами Fe^{3+} модернизированные полимерами перспективны для создания нового класса высокоэффективных контрастных веществ для МРТ.

Апробация работы:

Результаты работы были представлены на следующих конференциях:

1. *Сократилин С. В., Чернышев Ю. С., Иевлев А. В., Сжогина А. А., Суясова М. В.*, «Исследования релаксационной эффективности ионов Gd и Fe в водных растворах гидроксिलированных фуллеренов», 12 Зимняя молодежная школа-конференция «Магнитный резонанс и его приложения», 15-22 ноября 2015, Санкт-Петербург, устный доклад, с. 123.
2. *Sokratilin S.*, «Relaxation efficiency of Gd and Fe paramagnetic ions in aqueous solution of fullerenols», International student conference “Science and Progress”, 17-21 October 2016, St. Petersburg – Peterhof, oral report, P. 259.
3. *S. V. Sokratilin, Yu. S. Chernyshev, V. I. Chizhik, A. V. Ievlev, A. A. Shogina, M. V. Suyasova, V. P. Sedov, V. T. Lebedev*, «Study of the relaxation efficiency of Gd and Fe ions inside fullerenols and they complexes with PVP and Dextrine in aqueous solutions», 13 International Youth School-Conference “Magnetic resonance and its applications”, 20-26 November 2016, Saint-Petersburg, poster report, P. 232.

4. *S. V. Sokratilin, Yu. S. Chernyshev, V. I. Chizhik, A. V. Ievlev, A. A. Shogina, M. V. Suyasova, V. P. Sedov*, «NMR relaxation and diffusion in aqueous solutions of fullerenols and fullerenes with PVP and Dextrine complexes », 14 International Youth School-Conference “Magnetic resonance and its applications”, 23-29 April 2017, Saint-Petersburg, poster report, P.168.

Глава 1

Ядерная магнитная релаксация в растворах парамагнитных веществ.

1.1. Роль релаксационных процессов в явлении ядерного магнитного резонанса.

Явление ядерного магнитного резонанса, наблюдается только на ядрах, обладающих магнитными моментами. Только при наличии собственного момента количества движения (спина), возможно возникновение магнитного момента.

Согласно законам квантовой механики, величина собственного момента количества движения (\mathbf{p}) ядра может принимать значения, кратные $\hbar/2$, т.е.

$$\mathbf{p} = \hbar I. \quad (1)$$

Именно величина I , содержащаяся в выражении (1), обычно называется спином ядра.

Связь магнитного момента ядра ($\boldsymbol{\mu}$) и момента количества движения (\mathbf{p}) выражается соотношением:

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{p} = \gamma \hbar I, \quad (2)$$

где γ – гиромагнитное отношение.

Рассмотрим постоянное однородное магнитное поле \mathbf{B}_0 , в которое помещено изолированное ядро, обладающее магнитным диполем $\boldsymbol{\mu}$. Энергию взаимодействия, в этом случае, можно описать выражением:

$$E = -(\boldsymbol{\mu}, \mathbf{B}_0) = -\mu B_0 \cos\theta = -\mu_z B_0, \quad (3)$$

θ – угол между направлениями векторов \mathbf{B}_0 и $\boldsymbol{\mu}$, если вектор поля \mathbf{B}_0 направлен вдоль оси z лабораторной системы координат. Вектор момента количества движения, согласно законам квантовой механики, не может принимать произвольное положение в пространстве, из соотношения (2) энергия взаимодействия (3) имеет дискретный спектр значений. Если наибольшую проекцию вектора $\boldsymbol{\mu}$ на направление вектора \mathbf{B}_0 обозначить за μ , то возможные значения энергии (3) можно выразить с помощью магнитного квантового числа (m), которое характеризует проекции спина и принимает значения в пределах $l, l-1, \dots, -(l-1), -l$, всего $2l+1$ значений (Рис. 1.):

$$E_m = -m\mu B_0/l. \quad (4)$$

Из теории квантовых переходов для дипольного магнитного момента в магнитном поле возможно получить правило отбора: $\Delta m = \pm 1$, таким образом переходы могут быть осуществлены исключительно между соседними энергетическими состояниями.

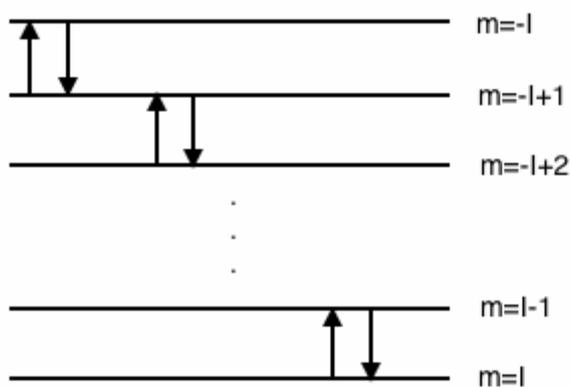


Рис. 1. Схема зеемановских уровней, стрелками изображены переходы с $|\Delta m| = \pm 1$.

Если изменять ориентацию магнитного диполя в поле \mathbf{B}_0 , то излучение или поглощение электромагнитной энергии происходит на частоте:

$$\nu_0 = \frac{\Delta E}{h} = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \quad (5)$$

В единицах круговой частоты получается:

$$\omega = \gamma B_0. \quad (6)$$

Явление ядерного магнитного резонанса – это и есть синхронное излучение или поглощение электромагнитной энергии ансамблем ядерных магнитных моментов на частоте ν_0 .

Согласно законам статистики, при термодинамическом равновесии с возрастанием присущей слабовзаимодействующим частицам энергии населенность энергетических уровней для этих частиц убывает. Данное явление выражается формулой Больцмана:

$$n_i = A \exp[-E_i/(kT)], \quad (7)$$

где n_i – количество частиц в состоянии с энергией E_i ; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; A – нормировочный коэффициент.

Вещество, помещенное в магнитное поле, оказывается намагниченным ввиду неравномерной населенности состояний, соответствующие различным проекциям магнитного момента μ . Следовательно, образец, который помещается в магнитное поле, характеризуется вектором ядерной макроскопической намагниченности (M_0), направленным вдоль вектора поля B_0 в состоянии равновесия. Величина M_0 определяется количеством ядер (N_0) в единице объема:

$$M_0 = \sum_{i=1}^{N_0} \mu_{zi} \quad (8)$$

Ядерная макроскопическая намагниченность без присутствия внешних воздействий будет стремиться к ориентированию вдоль направления вектора поля B_0 и принимать значение M_0 . Процесс установления равновесного значения ядерной макроскопической намагниченности называют ядерной магнитной релаксацией.

С изменением энергии системы магнитных моментов в магнитном поле связана модификация величины продольной относительно \mathbf{B}_0 компоненты намагниченности образца. Так как внутри замкнутой системы любое взаимодействие не может привести к изменению ее полной энергии, то получается очевидным суждение, что существует обмен энергии между системой спинов и неким резервуаром энергии. Тепловое движение атомов и молекул вещества как раз и служит подобным резервуаром в случае ЯМР. Независимо от агрегатного состояния это вещество называют решеткой. Решетку можно считать термостатом, так как $h\nu_0 \ll kT$. Установление равновесного значения продольной компоненты ядерной макроскопической намагниченности с некоторой постоянной времени, которую принято обозначать через T_1 и называют временем продольной или спин-решеточной релаксации, происходит вследствие обмена энергией между системой спинов и решеткой.

Постоянная времени T_2 вводится для возможности описания процедур установления равновесного значения поперечной компоненты ядерной намагниченности. Участие в установлении равновесного состояния этой компоненты могут принимать как процессы спин – решеточной релаксации, так и, в частности, процессы, которые связаны с взаимной переориентацией взаимодействующих спинов. Вследствие этого постоянная времени T_2 носит название поперечной релаксации или спин – спиновой релаксации.

1.2. Вероятности релаксационных переходов.

Взаимодействие ядер с окружением (соседними ядрами, неспаренными электронами и т. п.) могут приводить:

- к неэквидистантности энергетических уровней и, как следствие, к расщеплению спектра ядерного магнитного резонанса,

- к переходам ядер между различными энергетическими состояниями без излучения.

Безызлучательные переходы происходят хаотически, устанавливая равновесное распределения ядер по энергетическим состояниям. Такие процессы называются релаксационными.

1.2.1. Гамильтониан системы ядер.

Гамильтониан системы ядерных спинов, в общем случае, можно записать в виде:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}', \quad (9)$$

где \hat{H}_0 - описывает взаимодействие системы спинов с постоянным магнитным полем \mathbf{B}_0 ; \hat{H}' - описывает взаимодействие системы ядер с окружением.

Из выражения (4) с учетом (2) легко получить для i ядер:

$$\hat{H}_0 = - \sum_i \gamma_i \hbar \hat{I}_{zi} B_0, \quad (10)$$

причем вектор \mathbf{B}_0 считается направленным по оси z лабораторной системы координат. Гамильтониан \hat{H}' описывает как статический, так и зависящий от времени взаимодействия: $\hat{H}' = \hat{H}'_{ст} + \hat{H}'(t)$. Член, отвечающий за статические взаимодействия, если он присутствует, ответственен за изменение положения энергетических уровней, которые определяются взаимодействием (10). Будем считать, что слагаемое \hat{H}_0 в уравнении (9) есть сумма гамильтонианов (10) и $\hat{H}'_{ст}$.

Таким образом, при рассмотрении релаксационных процессов можно считать:

$$\hat{H}' = \hat{H}'(t). \quad (11)$$

1.2.2. Вероятности релаксационных переходов.

Переходы ядер между энергетическими состояниями с вероятностью w_{ik} в единицу времени из состояния i в состояние k , под действием молекулярного движения в веществе. Вероятность w_{ik} зависит от типа взаимодействия и структуры уровней энергии системы спинов, диктуемой оператором энергии основного взаимодействия \widehat{H}_0 . Вероятности релаксационных переходов вверх и вниз отличаются друг от друга, в отличие от вероятностей индуцированного излучения или поглощения.

Для переходов, связанных с радиочастотным излучением, выполняется неравенство $h\nu_0 \ll kT$, откуда следует, что w_{ik} и w_{ki} приблизительно равны, и поэтому можно вводить среднюю вероятность переходов: $w_n = (w_{ik} + w_{ki})/2$.

Для n -го механизма релаксации можно записать скорости спин - решеточной релаксации:

$$\frac{1}{T_{1k}} = \sum_n a_{kn} w_{kn}, \quad (12)$$

где a_{kn} - весовые коэффициенты, зависящие от вида механизма релаксации.

Если релаксация одновременно протекает сразу несколькими каналами, то вероятности складываются, и суммарная скорость релаксации рассчитывается по формуле:

$$\frac{1}{T_1} = \sum_k \frac{1}{T_{1k}}. \quad (13)$$

Для скорости спин-спиновой релаксации можно записать аналогичные выражения, введя соответствующие вероятности переходов u_{kn} :

$$\frac{1}{T_{2k}} = \sum_n b_{kn} u_{kn}, \quad (14)$$

$$\frac{1}{T_2} = \sum_k \frac{1}{T_{2k}}. \quad (15)$$

1.2.3. Функция корреляции.

Согласно теории возмущений [16, 17] вероятность переходов в единицу времени между двумя состояниями дается выражением:

$$w_{mn} = \frac{1}{t} \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t (m|\widehat{H}'(t')|n) e^{i\omega_{mn}t'} dt' \right|^2, \quad (16)$$

где $(m|\widehat{H}'(t')|n) = \iiint \psi_m^* \widehat{H}'(t') \psi_n dx dy dz$ - матричный элемент гамильтониана \widehat{H}' (11) между состояниями с индексами m и n невозмущенной системы, описываемой гамильтонианом \widehat{H}_0 .

В обычной теории возмущений вычисление формулы (16) проводится для гармонического воздействия. В релаксационных процессах взаимодействие носит характер случайных флуктуаций, и поэтому необходимо усреднить w_{mn} по всем возможным реализациям:

$$\overline{w_{mn}} = \frac{1}{t} \frac{1}{\hbar^2} \iint_0^t \overline{(m|\widehat{H}'(t')|n)(n|\widehat{H}'(t'')|m) e^{i\omega_{mn}(t'-t'')}} dt' dt''. \quad (17)$$

Учитывая формулу (11), будем считать, что $\overline{(m|\widehat{H}'|n)} = 0$. Кроме того, представим $(m|\widehat{H}'(t)|n)$ как:

$$(m|\widehat{H}'(t)|n) = u(t) \sqrt{|(m|\widehat{H}'(t)|n)|^2} = C_{mn} u(t), \quad (18)$$

где $u(t)$ удовлетворяет условию $\overline{|u(t)|^2} = 1$. Так как дальше мы будем рассматривать только усредненные вероятности, можно опустить черту над W_{mn} , имеем:

$$W_{mn} = \frac{C_{mn}^2}{t\hbar^2} \iint_0^t \overline{u(t')u^*(t'')} e^{i\omega_{mn}(t'-t'')} dt' dt''. \quad (19)$$

Сделаем замену переменных $t' - t'' = \tau$:

$$W_{mn} = \frac{C_{mn}^2}{t\hbar^2} \int_0^t \int_{-t''}^{t-t''} \overline{u(t'' + \tau)u^*(t'')} e^{i\omega_{mn}\tau} d\tau dt''. \quad (20)$$

Обратим внимание на то, что:

$$\overline{u(t'' + \tau)u^*(t'')} = K(\tau) \quad (21)$$

где $K(\tau)$ - функция корреляции случайной функции $u(t)$ [18].

Во многих случаях функция корреляции описывается экспоненциальной зависимостью:

$$K(\tau) = e^{-|\tau|/\tau_c}, \quad (21)$$

Параметр τ_c называется временем корреляции и это временной интервал, в течении которого случайная функция заметно изменяет свое значение.

После сделанной замены переменных выражение (20) принимает вид:

$$W_{mn} = \frac{C_{mn}^2}{t\hbar^2} \int_0^t \int_{-t''}^{t-t''} K(\tau) e^{i\omega_{mn}\tau} d\tau dt''. \quad (22)$$

Если учесть, что $K(\tau)$ быстро затухает, то можно расширить пределы интегрирования во внутреннем интеграле до $\pm\infty$, тогда зависимость подынтегральной функции от t'' исчезнет, получаем:

$$W_{mn} = \frac{\overline{|(m|\widehat{H}'(t)|n)|^2}}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} K(\tau) e^{i\omega_{mn}\tau} d\tau. \quad (23)$$

Интеграл в формуле (23) есть спектральная плотность мощности случайного процесса на частоте ω_{mn} , которая связана с функцией корреляции Фурье преобразованием:

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} K(\tau) e^{i\omega_{mn}\tau} d\tau, \quad (24)$$

$$K(\tau) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) e^{-i\omega_{mn}\tau} d\omega. \quad (25)$$

Суммируя все результаты вычислений, получаем для многоуровневой системы:

$$\frac{1}{T_{1k}} = \sum_n A_k B_{kn} J_n(\omega_n), \quad (26)$$

где A_k – пропорциональна квадрату энергии взаимодействия; B_{kn} – весовые множители.

Для скорости спин-спиновой релаксации можно записать аналогично:

$$\frac{1}{T_{2k}} = \sum_n A_k B'_{kn} J_n(\omega_n), \quad (27)$$

1.2.4. Релаксация в присутствии обменных процессов.

Распределение ядер между фазами и наличие обмена между ними существенно затрудняет интерпретацию экспериментальных данных, при исследовании сложных систем. Будем рассматривать влияние обмена на релаксационную функцию продольной или поперечной компоненты намагниченности ($F(t)$). При отсутствии обмена между двумя фазами (a и b), можно записать:

$$F(t) = F_a(0) e^{-t/T_a} + F_b(0) e^{-t/T_b}. \quad (28)$$

Если между фазами a и b относительно медленный обмен, вместе с процессом релаксации происходит перенос намагниченности между фазами. Поэтому фазы влияют друг на друга, выражение (28) можно записать в виде:

$$F(t) = F(0)[p'_a e^{-t/T'_a} + p'_b e^{-t/T'_b}], \quad (29)$$

где p'_a, p'_b – населенности фаз, которые не являются истинными; T'_a, T'_b – времена релаксации, которые не являются истинными и отражают время жизни ядер в фазах a и b .

При условии быстрого обмена, который реализуется во всех изучаемых системах, невозможно наблюдать времена релаксации отдельных фаз, так как происходит полное усреднение. Обмен считается быстрым, если время жизни в i состоянии много меньше, чем $(T_{1,2})_i$ в этом состоянии. Средние скорости релаксации:

$$\frac{1}{T_{1,2}} = \sum_i \frac{p_i}{(T_{1,2})_i}, \quad (30)$$

где p_i – относительная концентрация i фазы ($\sum_i p_i = 1$).

1.3. Механизмы ядерной магнитной релаксации.

Конкретные формулы, приведены в п. 1.4., а здесь приведено описание физической картины процессов релаксации, которая актуальна для рассматриваемых систем.

1.3.1. Диполь – дипольная релаксация.

Диполь-дипольное взаимодействие - это прямое взаимодействие магнитных моментов через пространство. Взаимодействие происходит между локальными полями, создаваемыми спинами в окружающем пространстве.

Это взаимодействие определяет основные черты спектров ядерного магнитного резонанса, также эти взаимодействия вносят вклад в релаксацию. Рассмотрим локальное поле диполя на расстоянии r :

$$B_{\text{лок}} = \frac{\mu}{r^3} f(\theta), \quad (31)$$

где $f(\theta)$ – функция, зависящая от ориентации диполя.

Из-за теплового движения величины r и θ становятся случайными, что вызывает флуктуации поля $B_{\text{лок}}$. Именно флуктуирующее локальное поле, создаваемое магнитными моментами, вызывает релаксацию.

1.3.2. Скалярная релаксация.

Взаимодействие, возникающее между ядрами и электронами или между ядерными спинами разного сорта через электронное окружение, носит название косвенного спин-спинового взаимодействия. Гамильтониан скалярного взаимодействия записывается в виде:

$$\widehat{H}_{\text{ск}} = A(\mathbf{I}, \mathbf{S}). \quad (32)$$

Наличие статического взаимодействия приводит к расщеплению спектров ЯМР. Что бы возник процесс релаксации, необходимо наличие флуктуаций этого взаимодействия. Если рассматривать релаксацию спинов сорта I , то изменение величины скалярного взаимодействия может происходить либо в результате нарушения связи, т.е. в какие-то интервалы времени $A = 0$, либо из-за переориентации спинов сорта S . Переориентация спинов сорта I так же влияет на величину скалярного произведения, но этот процесс и есть релаксация в системе спинов I . Нарушение связи происходит случайным образом с некоторой постоянной времени τ_M при химическом обмене ядрами между состояниями с разными константами связи. При этом говорят о скалярной релаксации первого рода. Для скалярной релаксации второго рода временем корреляции становится время релаксации спинов сорта S : T_S . Если

оба процесса независимы, то общее время корреляции определяется по формуле:

$$\frac{1}{\tau_c} = \frac{1}{\tau_M} + \frac{1}{T_S}. \quad (33)$$

1.3.3. Квадрупольная релаксация.

Если ядра обладают спином $I > 1/2$, то для них возможен принципиально другой механизм релаксации: через электрическое взаимодействие. У таких ядер распределение заряда не является сферически симметричным, они являются сплюснутыми или вытянутыми эллипсоидами вращения. Ориентация таких (квадрупольных) ядер в неоднородном электрическом поле перестает быть произвольной.

В жидкостях градиент электрического поля флуктуирует по направлению и величине, и квадрупольное взаимодействие вызывает релаксационные переходы в системе уровней, определяемой магнитными взаимодействиями. Физически процесс релаксации в этом случае протекает следующим образом. Электрические поля посредством квадрупольного взаимодействия провоцируют случайные переориентации электрического квадрупольного ядра, т. е. ядро поворачивается. Но при этом изменяется и ориентация магнитного момента ядра в пространстве, а это означает, что совершается переход между разными энергетическими состояниями магнитного момента ядра в статическом магнитном поле B_0 .

1.4. Парамагнитные растворы электролитов.

Обычно межъядерное взаимодействие много меньше, чем электронно-ядерное, что приводит к тому, что ядерный магнитный резонанс на ядре парамагнитного иона не наблюдается из-за чрезмерного уширения

спектральной линии. Из-за диполь-дипольных и скалярных взаимодействий с неспаренными электронами парамагнитных частиц в растворах парамагнитных веществ время ядерной магнитной релаксации так же заметно уменьшается. Гиромагнитное отношение неспаренных электронов в 1000 раз больше, чем у любого из ядер. Поэтому даже в слабоконцентрированных парамагнитных растворах времена магнитной релаксации протонов, входящих в состав молекул растворителя, определяются концентрацией и свойствами парамагнитных частиц. С помощью ядерной магнитной релаксационной спектроскопии находят концентрацию растворенных парамагнитных веществ, кинетические и термодинамические параметры сольватации, изучают процессы комплексообразования, кинетику обмена лигандов, микроструктуру парамагнитных комплексов и т. д. Эти вопросы более подробно рассмотрены в монографиях [1, 19-21].

В парамагнитных растворах, с высокой скоростью обмена молекулами растворителя между всей массой раствора и сольватной оболочкой парамагнитного иона, скорости релаксации описываются формулой (30), которую в данном случае можно переписать в виде:

$$\frac{1}{T_{1,2}} = \frac{p_M}{(T_{1,2})_M} + \frac{p_S}{(T_{1,2})_S}, \quad (34)$$

где индекс M – относится к сольватной оболочке парамагнитного иона; S – к остальной массе раствора.

Обычно $(T_{1,2})_M \ll (T_{1,2})_S$, поэтому различать структуры во втором слагаемом нецелесообразно. В большинстве случаев первое слагаемое заметно превосходит второе уже при небольших концентрациях парамагнетика, что позволяет модернизировать уравнение:

$$\frac{1}{T_{1,2}} = \frac{p_M}{(T_{1,2})_M}, \quad (35)$$

Для парамагнитных ионов отсутствует проблема разделения вклада анионов и катионов, что увеличивает надежность интерпретации эксперимента. Обычно данные по магнитной релаксации в присутствии парамагнитных ионов интерпретируют в рамках уравнения Соломона – Бломбергера [22, 23]. С учетом того, что частота резонанса электронов ω_{0S} много больше, чем частота ядерного магнитного резонанса ω_{0I} . Уравнение строго справедливо при выполнении двух основных положений:

- Электронная релаксация не коррелирована с молекулярным движением.
- Основным взаимодействием для электронов является взаимодействие с внешним статическим магнитным полем B_0 (Зеемановское взаимодействие).

Для ядерного спина I имеем (при $\omega_{0I}^2 \tau_c^2 \ll 1$) [7]:

$$\frac{1}{T_{1M}} = \frac{2}{15} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) r^{-6} \left[3\tau_{c1} + \frac{7\tau_{c1}}{1 + \omega_{0S}^2 \tau_{c1}^2} \right] + \frac{2}{3} S(S+1) \hbar^{-2} A^2 \frac{7\tau_{c2}}{1 + \omega_{0S}^2 \tau_{c2}^2}, \quad (36)$$

$$\frac{1}{T_{2M}} = \frac{1}{15} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) r^{-6} \left[7\tau_{c1} + \frac{13\tau_{c1}}{1 + \omega_{0S}^2 \tau_{c1}^2} \right] + \frac{1}{3} S(S+1) \hbar^{-2} A^2 \left[\tau_{c2} + \frac{\tau_{c2}}{1 + \omega_{0S}^2 \tau_{c2}^2} \right]. \quad (37)$$

где первый член в формулах (36) и (37) относится к диполь-дипольному механизму релаксации, а второй – к скалярному механизму релаксации.

Довольно сложный в теории ЯМР-релаксации для парамагнитных систем вопрос о времени корреляции τ_{c1} и τ_{c2} , входящих в формулы (36) и (37). Модуляция диполь-дипольного и скалярного взаимодействий может происходить под влиянием различных движений. В первую очередь это могут быть разного рода вращения (вращение комплекса как целого,

вращение отдельной молекулы вокруг связи парамагнитный ион – молекула в первой сольватной сфере и т.п.). Если случайные вращения вокруг векторов с разными направлениями независимы, то, например для двух осей вращения можно записать:

$$\frac{1}{\tau_c} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_R}. \quad (38)$$

С учетом возможного обмена ядер между молекулами в растворе (с характерными временами τ_m) и влияния переориентации спина соседнего ядра или парамагнитной частицы (с временем релаксации T_S):

$$\frac{1}{\tau_c} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_m} + \frac{1}{T_S}. \quad (39)$$

Глава 2

Экспериментальная часть.

2.1. Методы измерения времени релаксации ядер.

Воздействуя высокочастотным полем на систему магнитных моментов, мы можем вывести систему из равновесного состояния. Поэтому наблюдение за поведением системы после воздействия импульсов является наилучшим методом анализа процессов установления равновесного состояния, характеризуемых временами T_1 и T_2 .

2.1.1. Спин - решеточная релаксация (T_1).

Рассмотрим последовательность «Инверсия восстановление». Последовательность состоит из двух импульсов: $180^\circ - \tau - 90^\circ$. В идеальном случае 180° импульс повернет вектор ядерной намагниченности на 180 градусов. То есть против вектора постоянного поля. $M_z(0) = -M_0$ и $M_\perp(0) = 0$. Спустя некоторое время τ подается 90° импульс, после которого будет наблюдаться спад свободной индукции. Для вычисления времени релаксации T_1 , используется формула:

$$M_z(t) = M_0 \left[1 - 2e^{-\frac{t}{T_1}} \right]. \quad (40)$$

2.1.2. Спин - спиновая релаксация (T_2).

Рассмотрим последовательность «Карра – Парселла – Мейбума - Гилла». В этой последовательности вместо одного 180° сформирован пакет из n

импульсов с интервалом между ними 2τ : $90^\circ - \tau - (180^\circ - 2\tau -)_n$. После каждого 180-градусного импульса образуется сигнал спинового эхо. Преимуществом этого метода является то, что выбором достаточно маленького интервала τ можно исключить влияние самодиффузии. Достоинством этого метода является возможность измерить время T_2 всего за одно прохождение. Для вычисления времени релаксации T_2 , используется формула:

$$A(2n\tau) = A_0 e^{-\frac{2n\tau}{T_2}}. \quad (41)$$

2.1.3. Измерение коэффициентов диффузии методом ядерного магнитного резонанса.

Для измерения коэффициента диффузии D можно использовать последовательность из трех импульсов $90^\circ - \tau_1 - 90^\circ - \tau_2 - 90^\circ$. В этом случае, кроме первичного эха в момент времени $2\tau_1$, появляются еще четыре сигнала эха. Выражение для амплитуды “стимулированного” эхо, максимум которого приходится на момент времени $2\tau_1 + \tau_2$, имеет вид:

$$A = A_0 \exp\left(-\frac{2\tau_1}{T_2} - \frac{\tau_2}{T_1}\right) \exp\left[-\gamma^2 G_0^2 D \left(\frac{2}{3}\tau_1^3 + \tau_1^2\tau_2\right)\right], \quad (42)$$

где первый множитель описывает релаксационный вклад, а второй диффузионный вклад в затухание эха.

2.2. Используемые приборы.

Для проведения настоящей работы были использованы различные спектрометры с разной частотой резонанса.

- а) Санкт-Петербургский государственный университет, кафедра ядерно-физических методов исследования:

- Импульсный ЯМР спектрометр SXP4-100 фирмы Bruker, модернизированный компанией «Техприбор».
- ЯМР спектрометр 20 МГц.

b) Научный парк Санкт-Петербургского государственного университета - магнитно-резонансных методов исследования:

- ЯМР спектрометр Bruker 400 MHz Avance.
- ЯМР спектрометр Bruker 500 MHz Avance III.

c) Лейпцигский университет, факультет физики и науки о земле:

- ЯМР спектрометр Bruker 400 MHz Avance.
- ЯМР спектрометр Bruker 500 MHz Avance III.

Глава 3

Исследование водных растворов солей редкоземельных элементов методом ЯМР.

3.1. Исследование растворов электролитов методом ядерной магнитной релаксации.

В отличие от растворов электролитов, особая ситуация реализуется для таких парамагнитных ионов, как Ni^{2+} , Co^{2+} , редкоземельные ионы (кроме Gd^{3+}) и некоторых других. Для них характерна очень быстрая электронная релаксация, и в формулах (38), (39) $\tau_c \approx T_S$.

Обычно релаксация электронов в указанных случаях настолько быстрая, что линии электронного парамагнитного резонанса сильно уширяются и становятся ненаблюдаемыми. Таким образом, с одной стороны, ядерный магнитный резонанс становится единственным явлением, позволяющим изучать динамику поведения электронов, но с другой, из экспериментов по ядерной релаксации, контролируемой диполь-дипольными и скалярными взаимодействиями, невозможно определить параметры молекулярного движения около парамагнитных ионов. Метод, который позволяет обойти указанную трудность и получить информацию о микроструктуре гидратных оболочек парамагнитных ионов с короткими временами электронной релаксации, основан на сравнительном изучении концентрационных и температурных зависимостей скоростей релаксации протонов и дейтронов [9,

10, 24]. Протонная релаксация в этих системах определяется полностью магнитными механизмами релаксации и описывается формулами (35), (36), (37).

Релаксация ядер дейтерия 2H определяется не только магнитными взаимодействиями, но и электрическим квадрупольным механизмом релаксации, и поэтому имеем:

$$\frac{1}{T_1^D} = \frac{p_M}{T_{1M}^D} + \frac{1}{T_{1Q}}, \quad (43)$$

Здесь $1/T_{1Q}$ – скорость релаксации, вызванной квадрупольным взаимодействием, которая в условиях быстрого обмена описывается формулой (30), а в расшифрованном виде [25]:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{10}} + \sum_{i=1}^{N-1} \frac{mn_i\alpha^\pm}{M} \left[\frac{1}{T_{1i}} - \frac{1}{T_{10}} \right], \quad (44)$$

где m – моляльность раствора; M – число молей в 1000 г растворителя (иногда используют 55,5 моль растворителя, так называемую “аквамоляльность”); T_{1i} – время релаксации ядер растворителя в i -й структуре (нулевой индекс относится к невозмущенной структуре воды); n_i – число молекул растворителя в i -й структуре, приходящейся на один ион; α^\pm – число ионов, на которые распадается молекула растворенного вещества.

Скорость релаксации ядер 2H в молекулах воды, входящих в различные подструктуры раствора, дается формулой [26]:

$$\left(\frac{1}{T_{1,2}} \right)_Q = \frac{3}{2} \left(\frac{e_k e Q}{\hbar r^3} \right)^2 \tau_c, \quad (45)$$

так как $\omega_0^2 \tau_c^2 \ll 1$ (спин ядра дейтерия $I = 1$). В формуле (43) вклад от магнитного механизма релаксации можно вычислить из данных по протонному резонансу. Согласно формулам (36), (37) отношение $T_{1M}^D/T_{1M}^H =$

$\gamma_H^2/\gamma_D^2 = 42,4$ как для диполь-дипольного, так и для скалярного механизмов релаксации.

Выражение (44) предсказывает линейную зависимость $1/T_1$, но экспериментально наблюдаются различные отклонения от линейности [25].

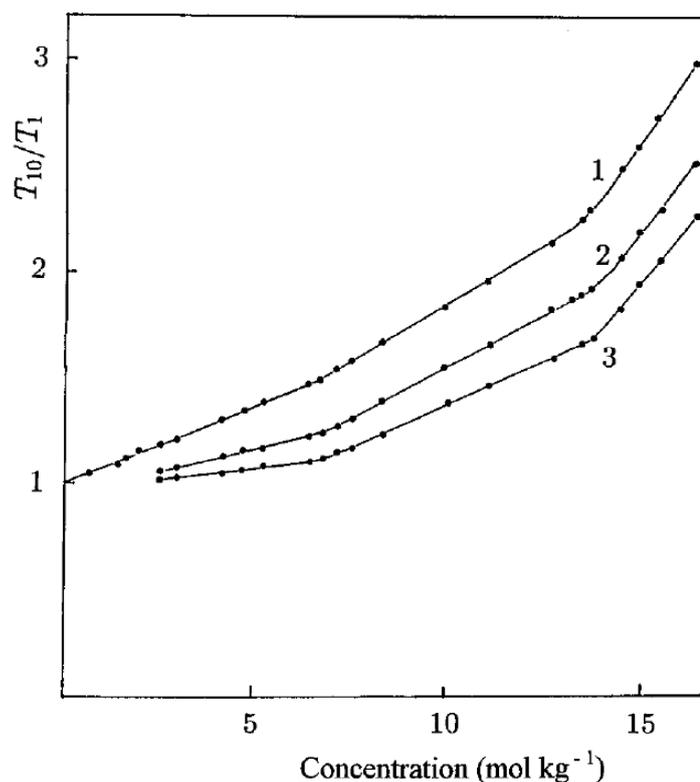


Рис. 2. Концентрационная зависимость скорости спин-решеточной релаксации T_1^{-1} , на ядрах ^2H , в водном растворе LiBr при 22°C (1), 0°C (2) и -10°C (3). T_{10} - время релаксации в чистом растворителе, резонансная частота 8 МГц [25].

Отклонение от линейности можно объяснить либо изменением T_{1i} , либо исчезновением каких-то структур с ростом концентрации электролита. В работе [25] было показано, что подвижность молекул воды, находящихся в гидратных оболочках ионов, слабо зависит от концентрации. Таким образом, можно считать, что значение T_{1i} постоянны. Поэтому отклонения от линейности в концентрационных зависимостях скоростей спин – решеточной релаксации $1/T_1$ обусловлены последовательным исчезновением каких-то

подструктур в растворе. Достаточно очевидно, что структура чистой воды будет первой подструктурой, которая исчезнет.

На основе измерения времени спин – решеточной релаксации протонов и дейтронов и описанного метода обработки данных возможно вычислить существенные характеристики микроструктуры растворов электролитов: координационные числа ионов n_i ; относительные величины $\lambda_i = \tau_i/\tau_0 = T_{10}/T_{1i}$, описывающие изменение подвижности молекул воды в i -й подструктуре раствора по сравнению с чистой водой; энергии активации теплового движения молекул воды в разных микроструктурах раствора.

3.2. Результаты эксперимента и обсуждение.

В данной работе исследованы растворы солей NdCl_3 , YbCl_3 , $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ различных концентраций: 0,5 – 3,5 моля на 55,5 моль воды (мольное отношение концентрации обычной и тяжеловодородной воды 1:2), при температурах: -10, 0, 20°C. Использовалась дистиллированная вода H_2O , тяжеловодородная вода D_2O с 99,9% дейтерирования, редкоземельные препараты марки “ХЧ” Новосибирского завода редких металлов. Измерения проведены с участием стажера СПбГУ А. Эстрадао.

3.2.1. Nd^{3+} .

Рассмотрим концентрационные зависимости скорости релаксации $1/T_1$ ядер ^2H в растворах хлорида неодима при температурах 0°C и -10°C (Рис. 3. и Рис. 4.).

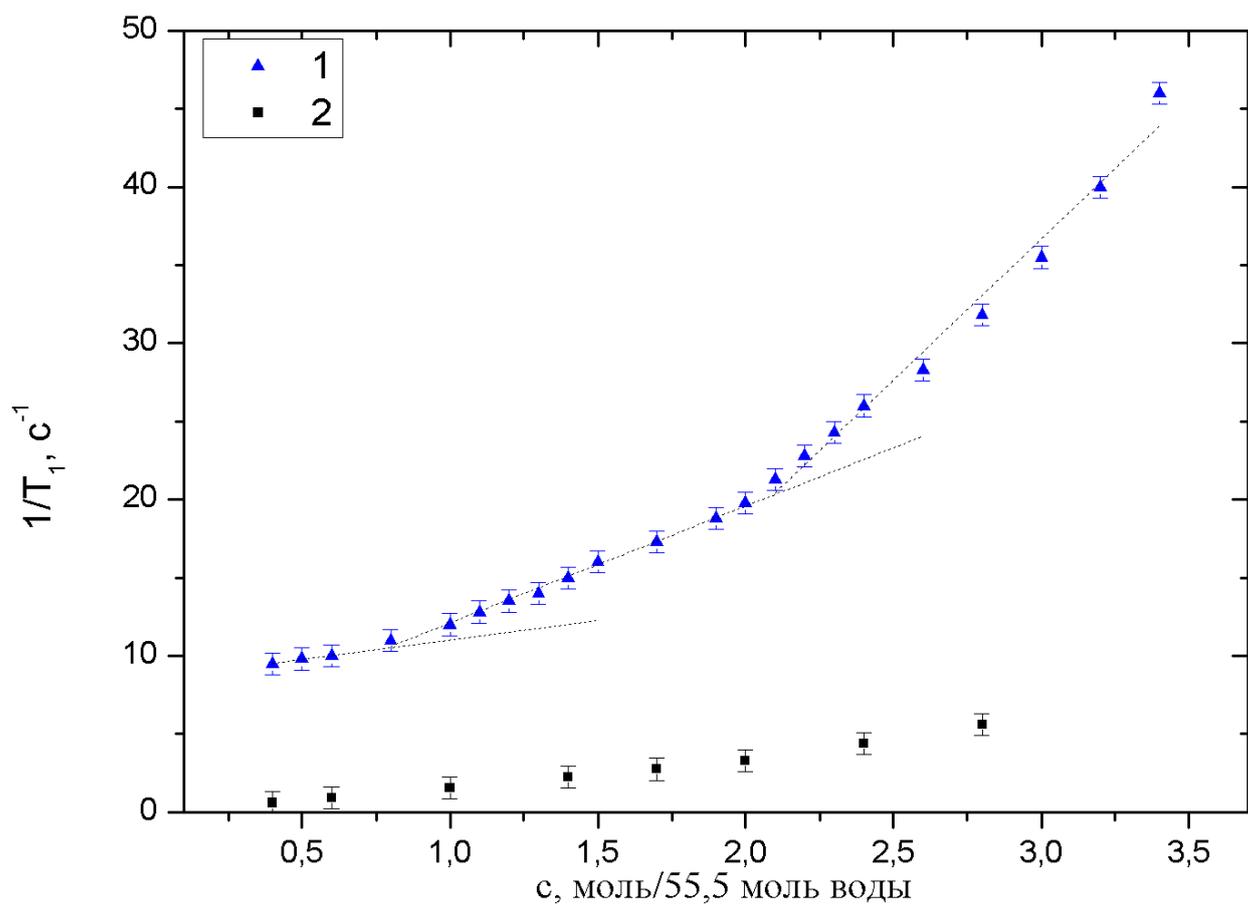


Рис. 3. Концентрационная зависимость скоростей релаксации ядер ^2H ($1/T_1$), при температуре -10°C в водных растворах NdCl_3 , 1 – полная скорость релаксации ($1/T_1$); 2 – вклад магнитного механизма релаксации; частота резонанса 8 МГц.

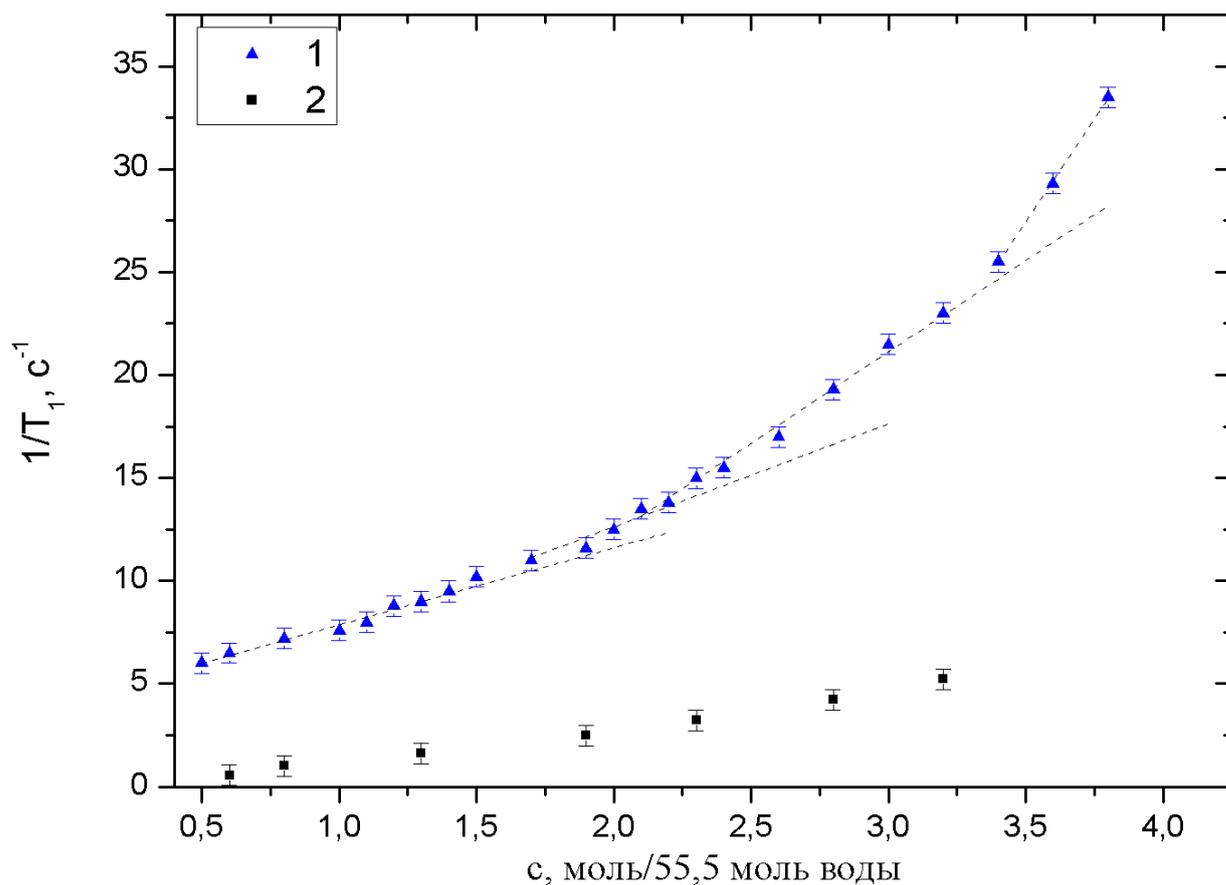


Рис. 4. Концентрационная зависимость скоростей релаксации ядер ^2H ($1/T_1$), при температуре 0°C в водных растворах NdCl_3 , 1 – полная скорость релаксации ($1/T_1$); 2 – вклад магнитного механизма релаксации; частота резонанса 8 МГц.

Как видно из графиков (Рис. 3., Рис. 4.), магнитный механизм релаксации не вносит значительный вклад в общую скорость релаксации дейтеронов. Кроме того, график для магнитного вклада не имеет особенностей (это будет справедливо и для других исследованных систем). Поэтому в работе оцениваются только координационные числа (n_i), возможно, анализировать зависимость полной скорости релаксации от концентрации.

Как видно из графика Рис. 3., существенные отклонения (изгибы) наблюдаются около 0,75 моль на 55,5 моль воды и 2 моль на 55,5 моль воды, когда отношение молекул растворенного вещества и растворителя $R_{0,75} =$

1:75 и $R_2 = 1:27$, соответственно. Естественно предположить, что в растворе этой концентрации имеются две подструктуры: гидратные оболочки катионов неодима (Nd^{3+}) и гидратные оболочки анионов Cl^- .

Принимая во внимание, что координационное число для аниона $\text{Cl}^- = 4$ [28], и при температуре -10°C может образовываться вторая гидратная оболочка, состоящая из 12 молекул воды, то, для образования полной гидратной оболочки около анионов 3Cl^- потребуется 48 молекул воды.

Учитывая сказанное, можно оценить координационные числа Nd^{3+} . При концентрациях до 0,75 моль на 55,5 моль воды образуется две гидратные оболочки около анионов Cl^- и две гидратные оболочки около катионов Nd^{3+} , с координационными числами $n_1 = 9$ и $n_2 = 18$ ($48 + 27 = 75$). При концентрациях до 2 моль на 55,5 моль воды более “слабые” анионы Cl^- не образуют заметные гидратные оболочки, а катионы Nd^{3+} образует две гидратные оболочки, с координационными числами $n_1 = 9$ и $n_2 = 18$ ($n_1 + n_2 = 27$).

Координационные числа округлены до ближайшего целого для того, чтобы сделать модель более наглядной, причем для этого потребовались изменения меньше, чем (5-7)%.

Теперь рассмотрим концентрационные зависимости скорости релаксации $1/T_1$ ядер ^2H в растворах хлорида неодима при температурах 0° (Рис.4.). На графике наблюдается три четких изгиба около 1,4 моль на 55,5 моль воды, 2 моль на 55,5 моль воды и 3,2 моль на 55,5 моль воды, когда отношение молекул растворенного вещества и растворителя $R_{1,4} = 1:39$, $R_2 = 1:27$ и $R_{3,2} = 1:17$ соответственно.

При концентрациях до 1,4 моль на 55,5 моль воды образуются гидратные оболочки анионов Cl^- ($4n_1^- = 12$), а на катионы Nd^{3+} остается 27 молекул воды, из которых образуется две гидратные оболочки, с координационными числами $n_1 = 9$ и $n_2 = 18$. При концентрациях до 2 моль на 55,5 моль воды более “слабые” анионы Cl^- не образуют гидратные оболочки, а катион Nd^{3+} образует две гидратные оболочки, с координационными числами $n_1 = 9$ и $n_2 = 18$. И при концентрациях до 3,2 моль на 55,5 моль воды у катиона Nd^{3+} образуется только одна гидратная оболочка с координационным числом $n_1 = 9$, а оставшиеся 8 молекул воды образуют сложную структуру, в которой размещаются анионы Cl^- .

По предоставленным данным хорошо отслеживаются различия в формировании структур при разных температурах, что объясняется разницей в энергиях активации молекулярного движения в разных подструктурах раствора.

3.2.2. Yb^{3+} .

На Рис. 5. И Рис. 6. представлены концентрационные зависимости скорости релаксации $1/T_1$ ядер ^2H в растворах хлорида и нитрата иттербия при температурах -10°C .

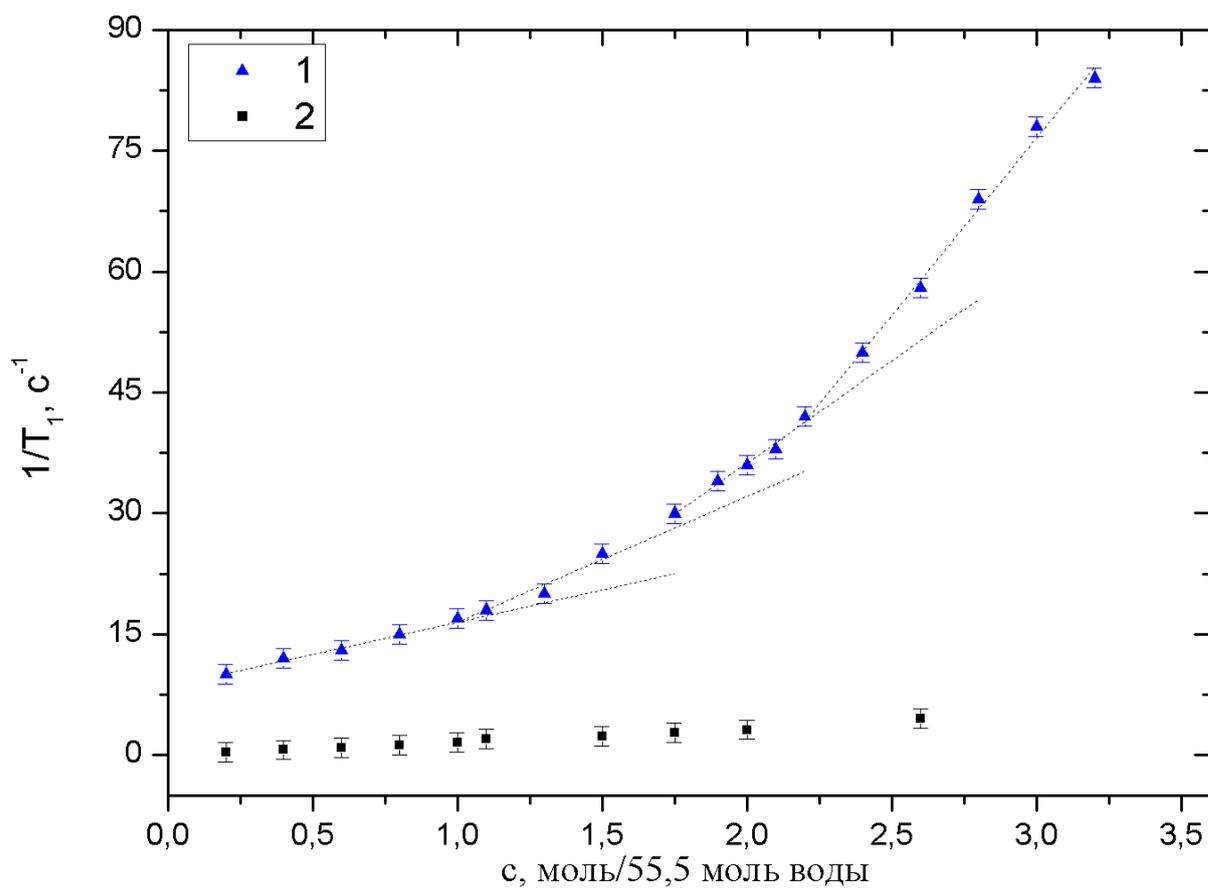


Рис. 5. Концентрационная зависимость скоростей релаксации ядер ^2H ($1/T_1$), при температуре -10°C в водных растворах YbCl_3 , 1 – полная скорость релаксации ($1/T_1$); 2 – вклад магнитного механизма релаксации; частота резонанса 8 МГц.

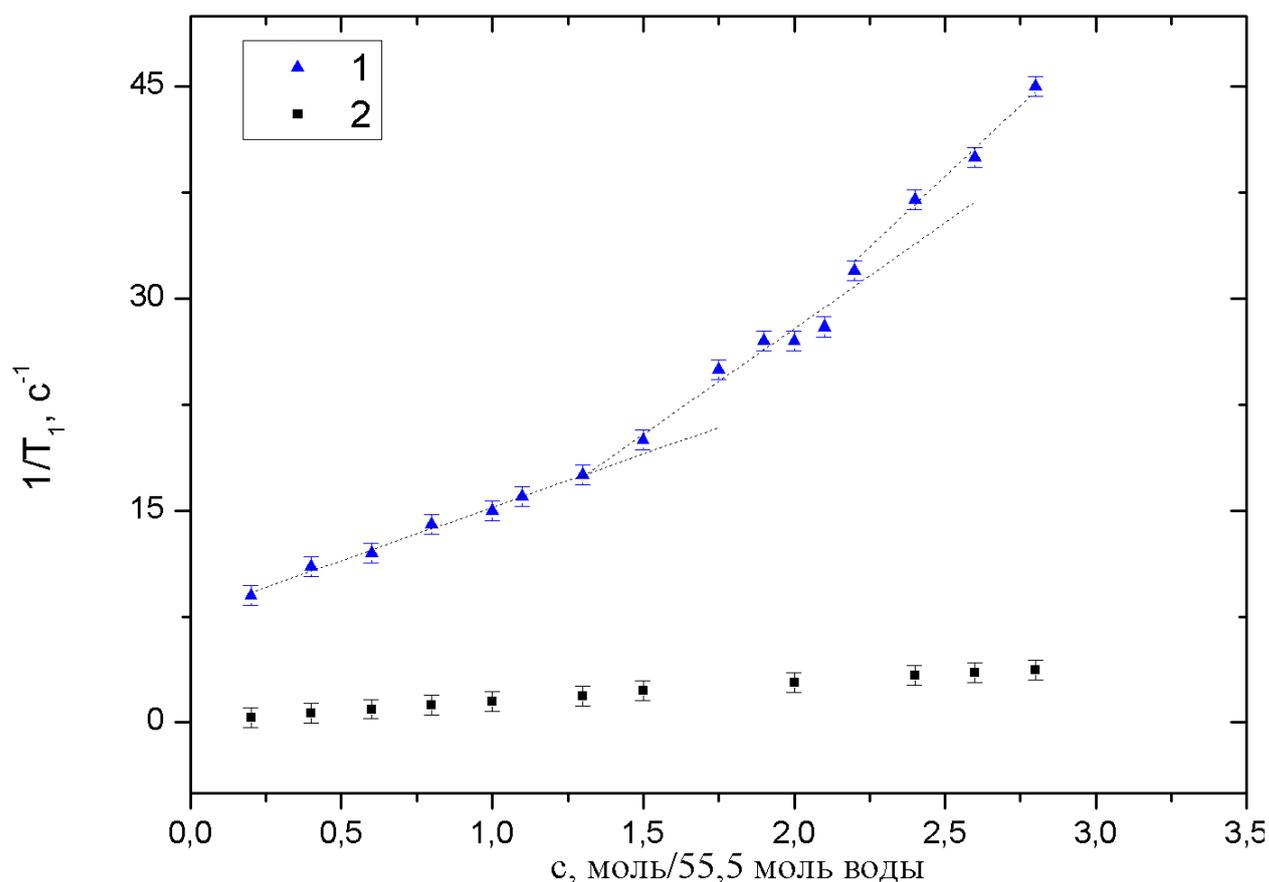


Рис. 6. Концентрационная зависимость скоростей релаксации ядер ^2H ($1/T_1$), при температуре -10°C в водных растворах $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$, 1 – полная скорость релаксации ($1/T_1$); 2 – вклад магнитного механизма релаксации; частота резонанса 8 МГц.

Как видно из графиков (Рис. 5., Рис. 6.), магнитный механизм релаксации вносит незначительный вклад в поведение полученных зависимостей. Поскольку необходимо оценить только координационные числа (n_i), возможно анализировать зависимость полной скорости релаксации от концентрации.

Из графика для хлорида натрия (Рис. 5.) хорошо видно 3 изгиба: около 0,78 моль на 55,5 моль воды, 1,5 моль на 55,5 моль воды и 2,3 моль на 55,5 моль воды, когда отношение молекул растворенного вещества и растворителя $R_{0,78} = 1:72$, $R_{1,5} = 1:36$ и $R_{2,3} = 1:24$, соответственно.

При концентрациях до 0,78 моль на 55,5 моль воды образуется две гидратные оболочки около анионов Cl^- (n_{Σ}) и две гидратные оболочки около катионов Yb^{3+} , с координационными числами $n_1 = 8$ и $n_2 = 16$. При концентрациях до 1,5 моль на 55,5 моль воды около анионов Cl^- образуется только одна гидратная оболочка, а катионы Yb^{3+} по-прежнему образует две гидратные оболочки, с координационными числами $n_1 = 8$ и $n_2 = 16$. При концентрациях до 2,3 моль на 55,5 моль воды около анионов Cl^- не образуется заметная гидратная оболочка, а катионы Yb^{3+} образует две гидратные оболочки, с координационными числами $n_1 = 8$ и $n_2 = 16$.

Как видно из графика (Рис. 6.), отклонения наблюдаются около 1,3 моль на 55,5 моль воды и 2,3 моль на 55,5 моль воды, когда отношение молекул растворенного вещества и растворителя $R_{1,3} = 1:42$ и $R_{2,3} = 1:24$, соответственно.

Принимая во внимание, что координационное число для аниона $\text{NO}_3^- = 6$ [28], а на три аниона NO_3^- приходится 18 молекул воды, возможно, оценить координационные числа катионов Yb^{3+} .

При концентрациях до 1,3 моль на 55,5 моль воды образуются гидратные оболочки анионов NO_3^- , а на катионы Yb^{3+} остается 24 молекул воды, из которых формируются две гидратные оболочки с координационными числами $n_1 = 8$ и $n_2 = 16$. При концентрациях до 2,3 моль на 55,5 моль воды более “слабые” анионы NO_3^- не образуют гидратные оболочки, а катион Yb^{3+} образует две гидратные оболочки, с координационными числами $n_1 = 8$ и $n_2 = 16$.

3.2.3. Sm^{3+} .

Рассмотрим концентрационные зависимости скорости релаксации $1/T_1$ ядер ^2H в растворах нитрата самария при температурах 0°C (Рис. 7.).

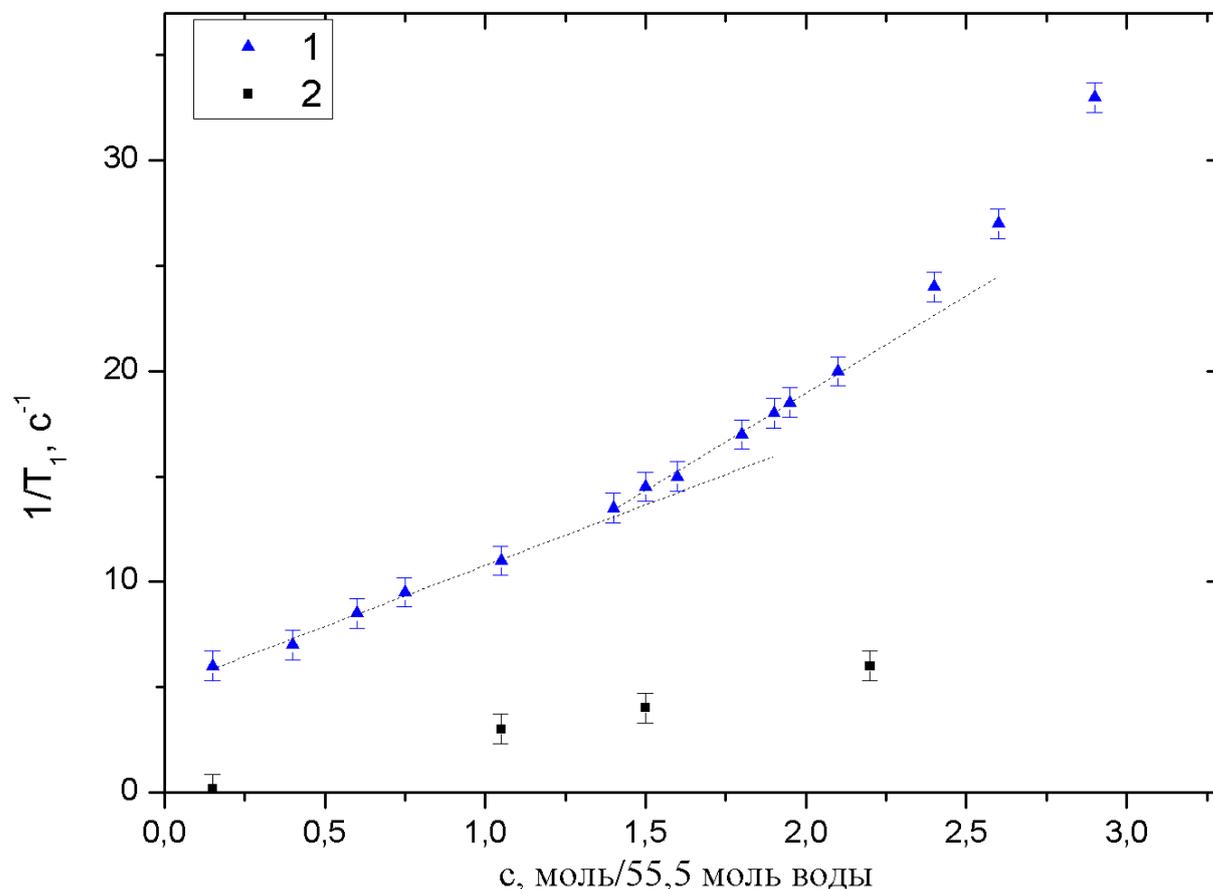


Рис. 7. Концентрационная зависимость скоростей релаксации ядер ^2H ($1/T_1$), при температуре 0°C в водных растворах $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$, 1 – полная скорость релаксации ($1/T_1$); 2 – вклад магнитного механизма релаксации; частота резонанса 8 МГц.

Как видно из графика (Рис. 7.), магнитный механизм релаксации в этом случае не вносит значительный вклад в поведение полученных зависимостей. Поскольку необходимо оценить только координационные числа (n_i), возможно проанализировать зависимость полной скорости релаксации от концентрации.

Из графика (Рис. 7.) хорошо видно 2 изгиба: около 1,2 моль на 55,5 моль воды и 2,1 моль на 55,5 при этом отношение молекул растворенного вещества и растворителя $R_{1,2} = 1:45$, $R_{2,1} = 1:27$ соответственно.

При концентрациях до 1,2 моль на 55,5 моль воды образуются гидратные оболочки около анионов NO_3^- ($3n_1^- = 18$) и две гидратные оболочки около катионов Sm^{3+} с координационными числами $n_1 = 9$ и $n_2 = 18$. При концентрациях до 2,1 моль на 55,5 моль воды около анионов NO_3^- не образуется заметная гидратная оболочка, а катионы Sm^{3+} образует две гидратные оболочки, с координационными числами $n_1 = 9$ и $n_2 = 18$.

3.2.4. Eu^{3+} .

На Рис. 8. и Рис. 9. представлены концентрационные зависимости скорости релаксации $1/T_1$ ядер ^2H в растворах нитрата европия при температурах 0°C и 20°C .

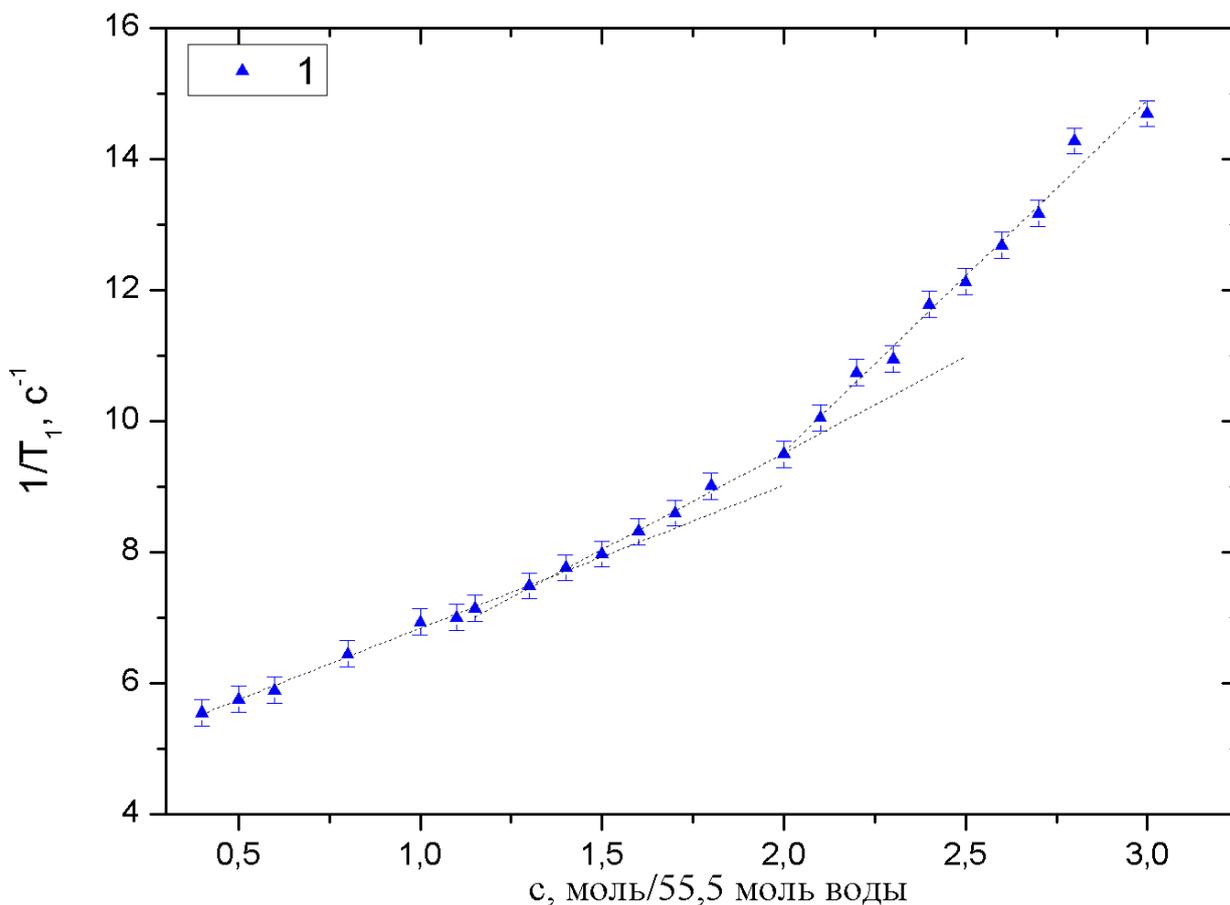


Рис. 8. Концентрационная зависимость скоростей релаксации ядер ^2H ($1/T_1$), при температуре 0°C в водных растворах $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, 1 – полная скорость релаксации ($1/T_1$); частота резонанса 8 МГц.

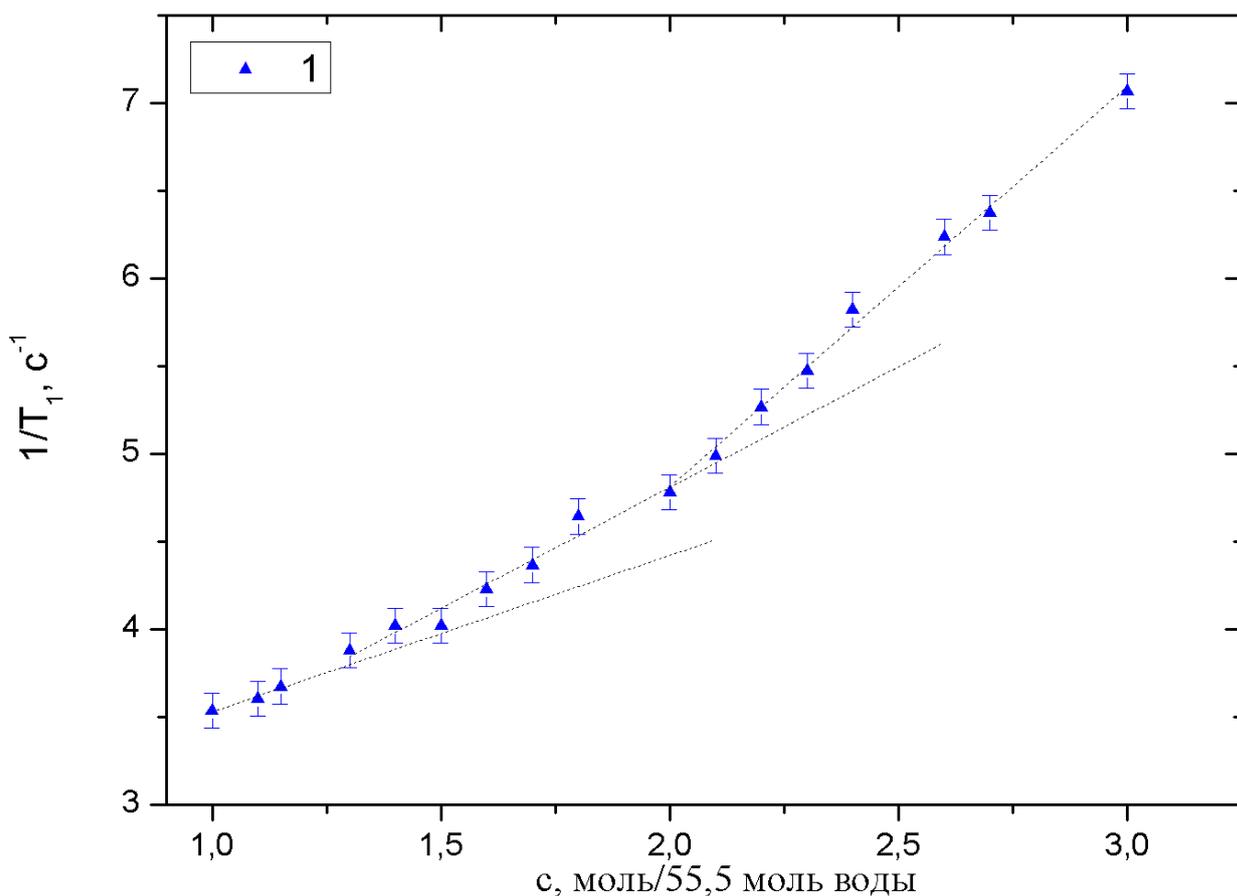


Рис. 9. Концентрационная зависимость скоростей релаксации ядер ^2H ($1/T_1$), при температуре 20°C в водных растворах $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, 1 – полная скорость релаксации ($1/T_1$); частота резонанса 8 МГц.

Из графика (Рис. 8.) хорошо видно 2 изгиба: около 1,2 моль на 55,5 моль воды и 2,0 моль на 55,5 моль воды, при этом отношение молекул растворенного вещества и растворителя $R_{1,2} = 1:45$ и $R_{2,0} = 1:27$ соответственно.

При концентрациях до 1,2 моль на 55,5 моль воды образуется гидратная оболочка около анионов NO_3^- и две гидратные оболочки около катионов Eu^{3+} , с координационными числами $n_1 = 9$ и $n_2 = 18$. При концентрациях до 2,0 моль на 55,5 моль воды около анионов NO_3^- не образуется гидратная оболочка, а катионы Eu^{3+} образует две гидратные оболочки, с координационными числами $n_1 = 9$ и $n_2 = 18$.

Абсолютно аналогичная ситуация для нитрата европия при температуре 20°C (Рис. 9.): около катиона Eu^{3+} образуется две гидратные оболочки, с координационными числами $n_1 = 9$ и $n_2 = 18$.

3.1. Выводы по Главе 3.

Построена модель гидратных оболочек некоторых ионов редкоземельных металлов в водных растворах электролитов (Таблица 1.).

Ион	n_1	n_2
Nd^{3+}	9	18
Yb^{3+}	8	16
Eu^{3+}	9	18
Sm^{3+}	9	18

Таблица 1. Координационные числа n_i для ионов некоторых редкоземельных металлов в водных растворах электролитов, рассчитанные согласно уравнениям (43) и (44).

Координационные числа округлены до ближайшего целого для того, чтобы сделать модель более наглядной, причем для этого потребовались изменения меньше, чем (5-7)%.

Описанный выше метод верен при условии аддитивного влияния катионов и анионов на скорости релаксации и может быть реализован при условии полной диссоциации. Для небольших концентраций и при использовании сильных электролитов аддитивная схема справедлива.

При сравнении полученных величин n_i с данными других методов легко найти совпадения и несоответствия. Отметим, что полученные данные хорошо согласуется с результатами работ [10, 27].

Глава 4

Исследование методом ядерного магнитного резонанса водных растворов комплексов фуллеренов с внедренными ионами Gd^{3+} и Fe^{3+} .

4.1. Объекты исследования.

4.1.1. Фуллерен.

Фуллерен представляет собой замкнутую выпуклую молекулу, состоящую из углерода, в форме полый сферы или эллипсоида. Молекулы фуллерена могут содержать от 20 до 540 атомов углерода. Самый распространенный и изученный фуллерен — C_{60} , его структура представляет собой усеченный икосаэдр. Фуллерен C_{60} напоминает футбольный мяч из 20 правильных шестиугольников и 12 правильных пятиугольников, с атомами углерода в вершинах каждого многоугольника и связями вдоль каждого края многоугольника.

4.1.2. Эндоэдральные и экзоэдральные фуллерены.

Эндоэдральные фуллерены, называемые также эндофуллеренами, это фуллерены, которые имеют дополнительные атомы, ионы, или кластеры,

заклученные в пределах своей внутренней сферы. Такие фуллерены обозначают формулой:

$$M_m@C_n \quad (46)$$

где M - инкапсулированный атом, молекула, или ион; m – число инкапсулированных атомов или молекул; n – число атомов углерода в молекуле фуллерена.

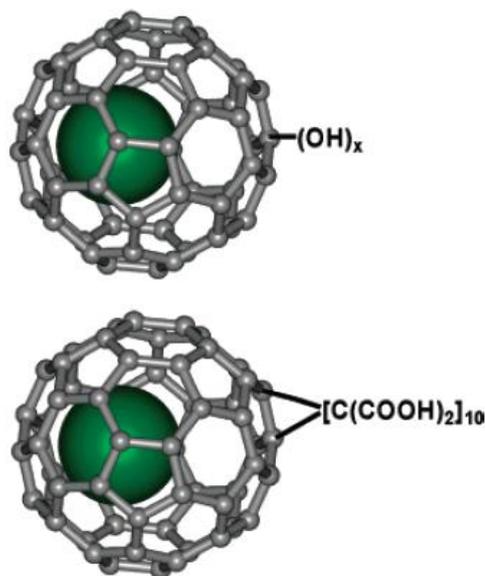


Рис. 10. Изображение $Gd@C_{60}(OH)_x$ и $Gd@C_{60}[C(COOH)_2]_{10}$ [37].

4.1.3. Синтез объектов исследования.

Единственный метод получения фуллеренов это их искусственный синтез из высокотемпературных паров углерода. Получение паров углерода возможно несколькими способами:

- сжигание графитовых стержней током в вакууме,
- дуговой разряд между графитовыми электродами в атмосфере гелия,
- лазерное испарения углерода,
- сжигание углеродов на нафталине.

Полученные пары углерода содержат сложную смесь, как различных фуллеренов, так и просто углеродную сажу. Далее необходимо выделить и

отчистить фуллерены. Выделение фуллеренов проводят двумя способами: экстракцией и сублимацией. Экстракция органическими растворителями сейчас один из самых эффективных методов. Далее, при необходимости, возможно, перевести фуллерены в водорастворимую форму. Последним этапом необходимо отчистить, полученные фуллерены, от примесей и следов растворителей.

Более подробно процесс синтеза фуллеренов описан в Приложении А.

4.1.4. Исследуемые растворы.

В настоящей работе были исследованы водные растворы ($H_2O/D_2O = 1$) эндоэдральных фуллеренолов с ионами Gd^{3+} и Fe^{3+} ($Fe@C_{60}(OH)_{24-30}$; $Gd@C_{82}(OH)_{38-40}$), а также комплексов эндоэдральных фуллеренов с ионами Fe^{3+} , модернизированных декстрином и поливинилпирролидоном ($Fe@C_{60} - D$; $Fe@C_{60} - PVP$).

Исследованы растворы с различными концентрациями ионов металлов: 0,1 мМ/л; 0,5 мМ/л; 1,0 мМ/л; 2,0 мМ/л; 3,0 мМ/л; 4,0 мМ/л; 6,0 мМ/л; 8,0 мМ/л; 10 мМ/л.

Выбор в качестве объекта изучения ионов Gd^{3+} и Fe^{3+} в водных растворах фуллеренов объясняется тем, что: в настоящее время актуальность работы по поиску эффективных релаксантов для МРТ. Такую работу в частности, проводит Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова.

4.2. Обзор исследований водных растворов комплексов фуллеренов с внедренными ионами Gd^{3+} и Fe^{3+} .

В настоящее время фуллерены представляют особый интерес для использования в медицине. Три основных свойства отвечают за биологическую активность фуллеренов: липофильность, отвечающая за мембранные свойства, электронодефицитность, отвечающая за взаимодействия со свободными радикалами, и способность превращать молекулу обычного кислорода в синглетный кислород, передавая ей энергию [29].

Фуллерены в медицине могут использоваться в качестве контрастного усиления в магниторезонансной диагностике. Метод магнитно-резонансной диагностики является достаточно информативным. Назначают МРТ с контрастным усилением, позволяет оценить структуру клеток мозга и тканей.

Чаще всего такие исследования назначают онкологическим больным, для детального исследования опухоли. МРТ с контрастированием значительно повышает информативность процедуры.

В работах [30, 31] проводились исследования гадолиний содержащего эндометаллофуллерена, была установлена способность проникать в гидрофобную область мембраны или транспортироваться через липидный бислой, изменяя при этом микровязкость мембраны. Производные гадолиний содержащего эндометаллофуллерена продемонстрировали хорошую эффективность в качестве контрастирующего вещества для МРТ и компьютерной томографии [32-34].

4.3. Результаты экспериментов и обсуждение.

4.3.1. Концентрационные зависимости скоростей релаксации.

В настоящей работе проведены измерения зависимости скоростей релаксации T_1 и T_2 от концентрации ионов водных растворов для двух различных серий образцов. Первая серия образцов содержала ионы Gd^{3+} , а вторая серия эндодральные металлофуллеренолы с ионами Gd^{3+} . Измерения были проведены на двух установках с разной частотой резонанса 20 МГц и 90 МГц, при температуре $T = 30^\circ C$.

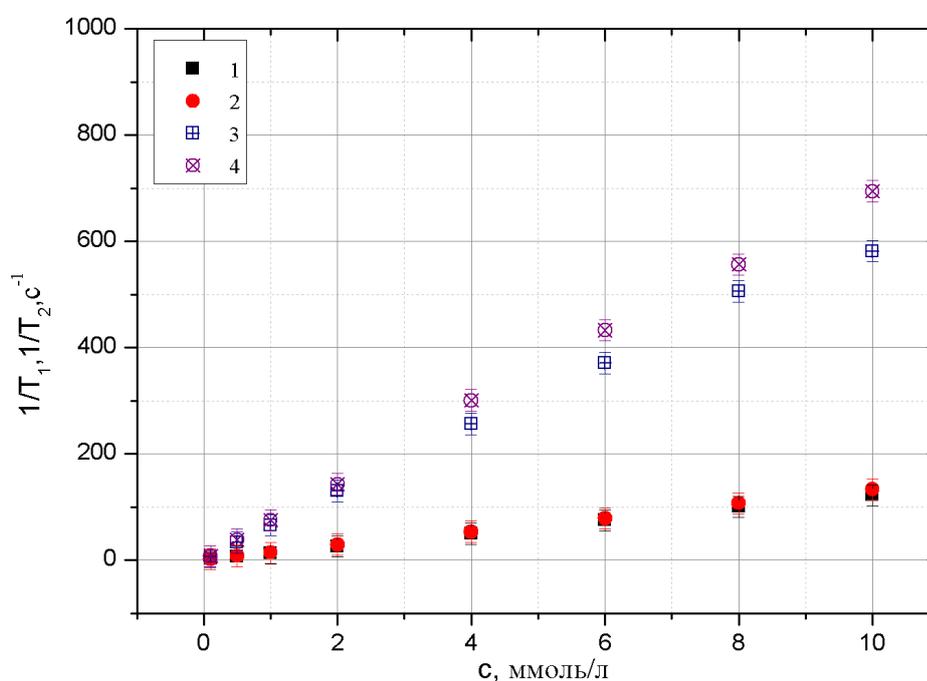


Рис. 11. Концентрационная зависимость скоростей релаксации ядер 1H ($1/T_1, 1/T_2$), при температуре $30^\circ C$; 1 - Gd^{3+} , $1/T_1$; 2 - Gd^{3+} , $1/T_2$; 3 - $Gd@C_{82}(OH)_{38-40}$, $1/T_1$; 4 - $Gd@C_{82}(OH)_{38-40}$, $1/T_2$; частота резонанса 20 МГц.

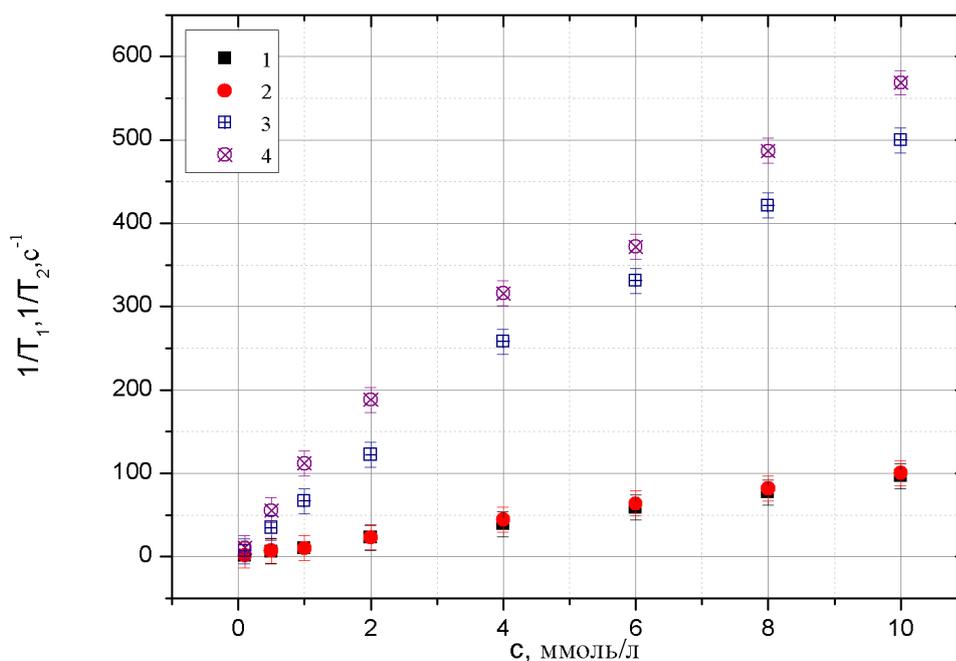


Рис. 12. Концентрационная зависимость скоростей релаксации ядер ^1H ($1/T_1$, $1/T_2$), при температуре 30°C ; 1 - Gd^{3+} , $1/T_1$; 2 - Gd^{3+} , $1/T_2$; 3 - $\text{Gd}@C_{82}(\text{OH})_{38-40}$, $1/T_1$; 4 - $\text{Gd}@C_{82}(\text{OH})_{38-40}$, $1/T_2$; частота резонанса 90 МГц .

Как следует из графиков скорости релаксации $1/T_1$ и $1/T_2$ протонов растворителя (H_2O) линейно растут при увеличении концентрации. По полученным зависимостям можно сказать о большей эффективности эндоэдральных металлофуллеренов с ионами Gd^{3+} , относительно растворов с ионами Gd^{3+} . Эффективности отличаются примерно в 6,5 раз.

Проведенные исследования показывают, что эндоэдральные металлофуллерены с ионами Gd^{3+} превосходят коммерчески доступный аминный комплекс Gd^{3+} «Магнивест», по скорости релаксации в 3,5 раза. Полученные данные говорят о том, что эндометаллофуллерены с ионами Gd^{3+} перспективны для создания нового класса высокоэффективных контрастных веществ для МРТ.

Хотя исследования и показывают высокую эффективность Gd^{3+} -содержащих препаратов, однако при использовании препаратов данного типа возникают серьезные побочные эффекты в 1% случаев [35].

Следующим по популярности в мире контрастным агентом являются железосодержащие препараты. Железо содержится в организме в большом количестве, в отличие от гадолиния. Однако в несвязанном состоянии железо обладает высокой токсичностью. Наиболее перспективные препараты, использующие железо, основаны на монокристаллических структурах оксида железа (Fe_3O_4) [36]. Из-за проявления меньшей токсичности и возможности использования в медицине в высоких дозах дальнейшее исследование было посвящено изучению комплексов содержащих ионы Fe^{3+} . В данной работе были исследованы комплексы эндоэдральных фуллеренолов с ионами Fe^{3+} ($Fe@C_{60}(OH)_{24-30}$) и комплексы эндоэдральных фуллеренов с ионами Fe^{3+} , модернизированных декстрином и поливинилпирролидоном ($Fe@C_{60} - D$; $Fe@C_{60} - PVP$).

Были получены зависимости скоростей релаксации $1/T_1$, $1/T_2$ от концентрации растворов Fe^{3+} -содержащих комплексов. Измерения проведены на установке с частотой резонанса 20 МГц, при температуре $T = 30^\circ C$.

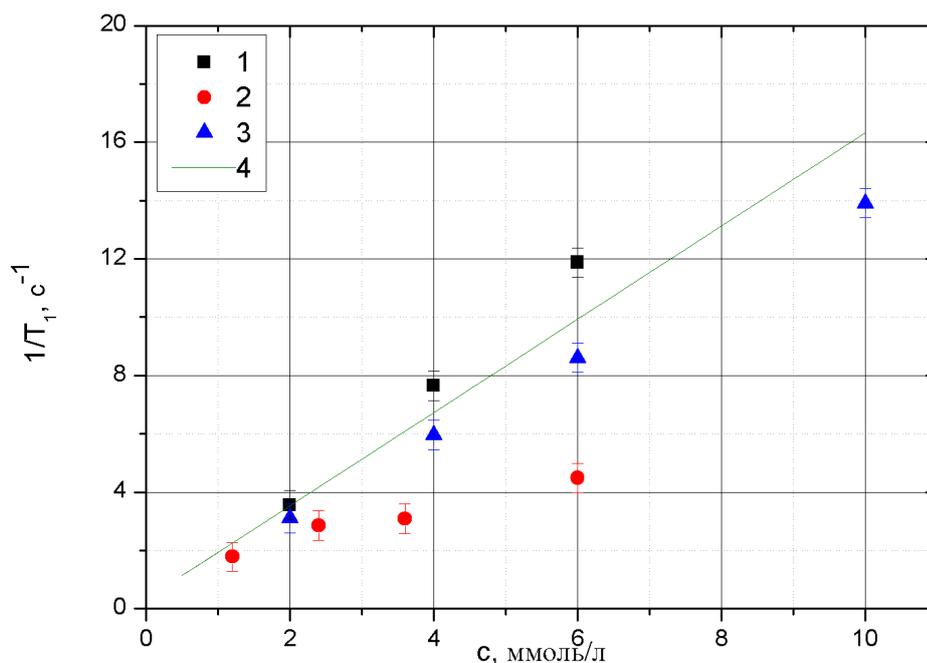


Рис. 13. Концентрационная зависимость скоростей релаксации ядер ^1H ($1/T_1$), при температуре 30°C ; 1 - $\text{Fe}@C_{60}(\text{OH})_{24-30}$; 2 - $\text{Fe}@C_{60}$ – PVP; 3 - $\text{Fe}@C_{60}$ – D; 4 - Fe_3O_4 ; частота резонанса 20 МГц.

Из графиков (Рис. 12.) видно, что скорости релаксации $1/T_1$ линейно растут с увеличением концентрации, и свидетельствуют об увеличении эффективности эндоэдральных металлофуллеренолов с ионами Fe^{3+} , относительно растворов Fe_3O_4 . Эффективности отличаются примерно в 1,3 раза. Однако релаксационная эффективность для комплексов эндоэдральных фуллеренов с ионами Fe^{3+} , модернизированных декстрином и поливинилпирролидоном уменьшилась, для комплексов с декстрином в 1,2 раза, а для комплексов с поливинилпирролидоном в 3 раза.

Измерения скоростей релаксации $1/T_2$ также были произведены на установке с частотой резонанса 20 МГц, при постоянной температуре $T = 30^\circ\text{C}$.

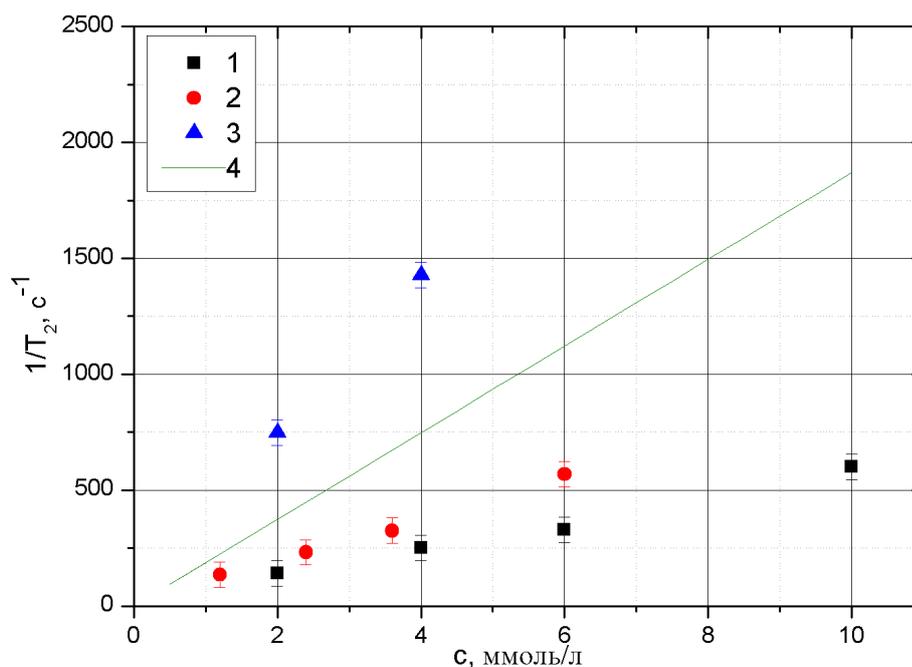


Рис. 14. Концентрационная зависимость скоростей релаксации ядер ^1H ($1/T_2$), при температуре 30°C ; 1 - $\text{Fe}@C_{60}(\text{OH})_{24-30}$; 2 - $\text{Fe}@C_{60}$ – PVP; 3 - $\text{Fe}@C_{60}$ – D; 4 - Fe_3O_4 ; частота резонанса 20 МГц.

Как видно из графиков (Рис. 13.) эффективности комплексов эндоэдральных фуллеренов с ионами Fe^{3+} , модернизированных декстрином, более чем в 2 раза превышают эффективность Fe_3O_4 . Однако релаксационная эффективность для комплексов эндоэдральных фуллеренов с ионами Fe^{3+} , модернизированных поливинилпирролидоном и для эндоэдральных металлофуллеренолов с ионами Fe^{3+} уменьшилась, для комплексов с поливинилпирролидоном в 2 раза, а для эндоэдральных металлофуллеренолов в 3 раза.

Полученные короткие времена спин-спиновой релаксации для комплексов, модернизированных полимерами, объясняются увеличением количества гидроксильных групп у комплексов, содержащих полимеры, по сравнению с молекулами фуллеренола, что привело к уменьшению времени спин-спиновой релаксации. Это и является основной причиной повышения

эффективность комплексов эндоэдральных фуллеренов с ионами Fe^{3+} , модернизированных декстрином и поливинилпирролидоном.

Более низкое значение релаксационной эффективности для комплексов с поливинилпирролидоном можно объяснить увеличением толщины полимерной оболочки вокруг фуллерена, поэтому движение воды вблизи парамагнитного иона Fe^{3+} , который создает локальные градиенты магнитного поля, ограничено полимерной оболочкой.

Проведенные исследования показывают, что комплексы фуллеренов с ионами Fe^{3+} сильно превосходят коммерчески доступные, по скорости спин-спиновой релаксации. Эндометаллофуллерены с ионами Fe^{3+} и комплексы фуллеренов с ионами Fe^{3+} модернизированные полимерами перспективны для создания нового класса высокоэффективных контрастных веществ для МРТ.

4.3.2. Диффузия.

Для уточнения характера молекулярного движения были произведены измерения зависимости коэффициентов самодиффузии водных растворов ($\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O} = 1$) комплексов эндоэдральных фуллеренов с ионы Fe^{3+} от температуры для двух различных серий образцов. Первая серия образцов содержала эндоэдральные фуллеренолы с ионы Fe^{3+} ($\text{Fe}@C_{60}(\text{OH})_{24-30}$), с концентрацией ионов Fe^{3+} 6 ммоль/л, а вторая серия образцов содержала комплексы эндоэдральных фуллеренов с ионами Fe^{3+} , модернизированных декстрином и поливинилпирролидоном ($\text{Fe}@C_{60} - \text{D}$; $\text{Fe}@C_{60} - \text{PVP}$), с концентрациями ионов Fe^{3+} 6 ммоль/л. Измерения были проведены на спектрометре с частотой резонанса 400 МГц, на ядрах ^1H и ^2H .

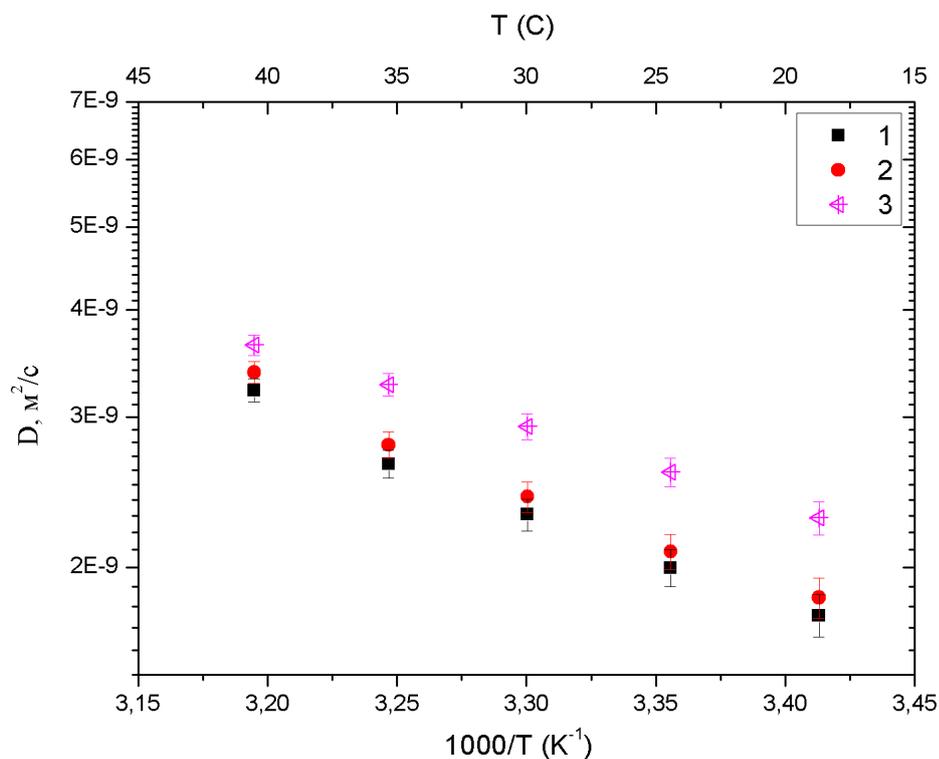


Рис. 15. Температурная зависимость коэффициентов диффузии ядер ^1H , ^2H ; 1 – $\text{Fe@C}_{60}(\text{OH})_{24-30}$, ^1H ; 2 – $\text{Fe@C}_{60}(\text{OH})_{24-30}$, ^2H ; 3 – Литературные данные коэффициентов самодиффузии воды ($\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O} = 1$); частота резонанса 400 МГц.

Как видно из графиков (Рис .14.), были получены линейные зависимости коэффициентов диффузии в зависимости от температуры. Сразу можно сказать об уменьшении коэффициентов самодиффузии для исследуемых растворов по сравнению с чистой водой, для ^1H уменьшение на $(5 \pm 1) * 10^{-10}$ (m^2/c), а для ^2H уменьшение на $(4 \pm 1) * 10^{-10}$ (m^2/c). Данное изменение связано с тем, что быстрый обмен протонов между гидроксильными группами, находящимися на поверхности фуллерена, с молекулами воды приводит к усреднению коэффициента самодиффузии в соответствии с формулой:

$$\bar{D} = p_a D_a + p_b D_b, \quad (47)$$

где p_a и p_b – представляют собой населенности фаз, характеризующихся значениями D_a и D_b .

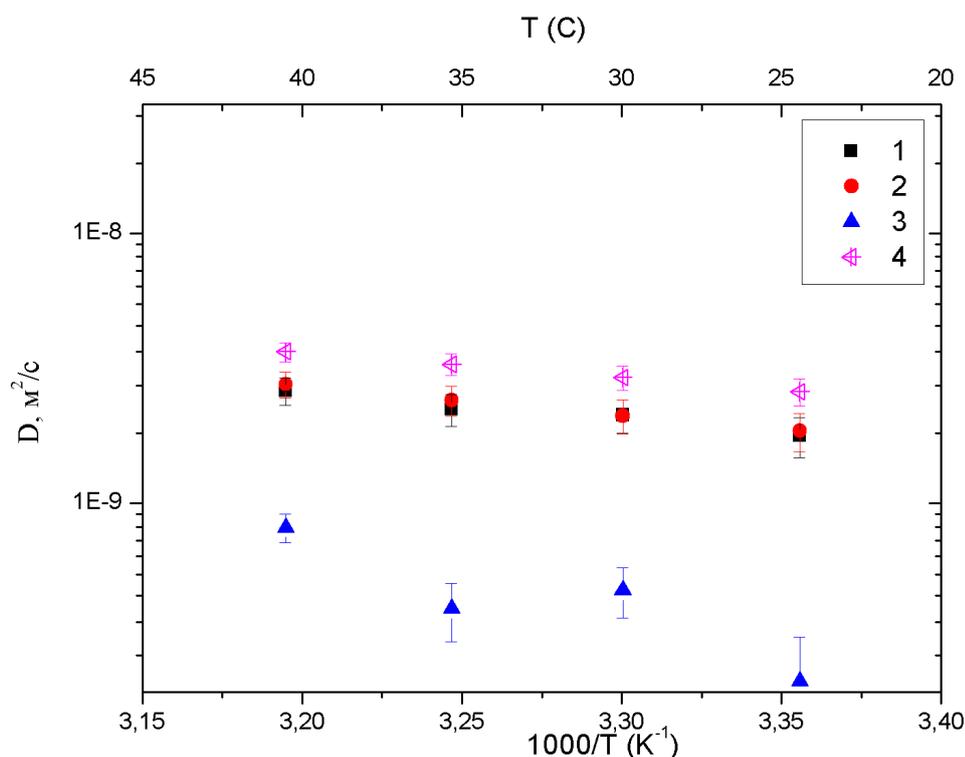


Рис. 16. Температурная зависимость коэффициентов диффузии ядер ^1H , ^2H ; 1 – $\text{Fe@C}_{60} - D, ^1\text{H}, D_1$; 2 – $\text{Fe@C}_{60} - D, ^2\text{H}$; 3 – $\text{Fe@C}_{60} - D, ^1\text{H}, D_2$; 4 – Литературные данные коэффициентов самодиффузии воды ($\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O} = 1$); частота резонанса 400 МГц.

В спектре ядерного магнитного резонанса на ядрах ^1H наблюдались две спектральные линии, соответствующие свободной воде и протонам, находящихся в молекуле полимера, что позволило измерить два коэффициента самодиффузии. Первый коэффициент диффузии (D_1) отвечает за диффузию свободной воды, а второй коэффициент диффузии (D_2) отвечает за диффузию протонов, находящихся в молекуле декстрина.

Для свободной воды были получены линейные зависимости коэффициентов диффузии в зависимости от температуры. Сразу можно сказать об уменьшении коэффициентов диффузии для исследуемых растворов по сравнению с чистой водой, для ^1H уменьшение на $(9 \pm 1) \cdot 10^{-10} \text{ (m}^2/\text{c)}$, а для ^2H уменьшение на $(8 \pm 1) \cdot 10^{-10} \text{ (m}^2/\text{c)}$.

Для полученных коэффициентов диффузии на ядрах ^1H , можно оценить относительное содержание протонов в двух фазах. Можно рассчитать абсолютное количество протонов в наших фазах, располагая знаниями о строение растворов, можно оценить количество протонов из экспериментальных данных. В 1 литре раствора в комплексе эндоэдральных фуллеренов с ионами Fe^{3+} , модернизированных декстрином содержится $B_{\text{компл.}}^{\text{конц.}} \approx 16 * 10^{23}$ протонов. В 1 литре воды ($\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O} = 1$) содержится $A_{\text{вода}}^{\text{конц.}} \approx 33,4 * 10^{24}$ протонов.

$T, ^\circ\text{C}$	$\frac{A_{\text{вода}}^{\text{конц.}}}{A_{\text{вода}}^{\text{конц.}} + B_{\text{компл.}}^{\text{конц.}}}$	$\frac{A_{\text{вода}}^{\text{экс.}}}{A_{\text{вода}}^{\text{экс.}} + B_{\text{компл.}}^{\text{экс.}}}$	$\frac{B_{\text{компл.}}^{\text{конц.}}}{A_{\text{вода}}^{\text{конц.}} + B_{\text{компл.}}^{\text{конц.}}}$	$\frac{B_{\text{компл.}}^{\text{экс.}}}{A_{\text{вода}}^{\text{экс.}} + B_{\text{компл.}}^{\text{экс.}}}$
25	$0,95 \pm 0,01$	$0,97 \pm 0,01$	$0,05 \pm 0,01$	$0,03 \pm 0,01$
30		$0,94 \pm 0,01$		$0,06 \pm 0,01$
35		$0,97 \pm 0,01$		$0,03 \pm 0,01$
40		$0,94 \pm 0,01$		$0,06 \pm 0,01$
45		$0,97 \pm 0,01$		$0,03 \pm 0,01$

Таблица 2. Оценка относительного содержания протонов в воде ($\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O} = 1$) и молекуле декстрина.

По полученным данным, можно сказать о том, что около 95% протонов содержится в молекулах воды, в свободном растворе, а около 5% содержится в молекулах декстрина.

Так же воспользовавшись соотношением Стокса-Эйнштейна (48) был рассчитан примерный радиус комплекса содержащего эндоэдральные фуллерены, модернизированные декстрином, $r \approx (8 \pm 3)\text{Å}$.

$$D = \frac{k_b T}{6\pi\eta r}, \quad (48)$$

где T – абсолютная температура; η – вязкость жидкости; k_b – постоянная Больцмана; r – радиус частицы.

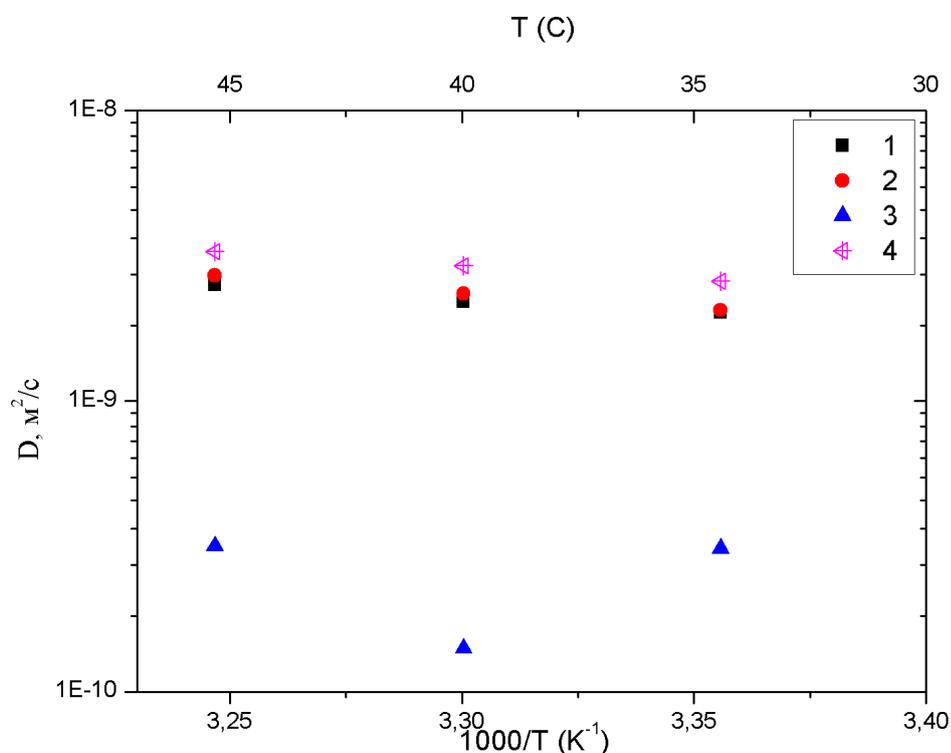


Рис. 17. Температурная зависимость коэффициентов диффузии ядер ^1H , ^2H ; 1 – Fe@C₆₀ – PVP, ^1H , D_1 ; 2 – Fe@C₆₀ – PVP, ^2H ; 3 – Fe@C₆₀ – PVP, ^1H , D_2 ; 4 – Литературные данные коэффициентов самодиффузии воды ($\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O} = 1$); частота резонанса 400 МГц.

Для растворов эндоэдральных фуллеренов с ионами Fe^{3+} , модернизированных поливинилпирролидоном на ядрах ^1H были получены два коэффициента диффузии. Первый коэффициент диффузии (D_1) отвечает за диффузию свободной воды, а второй коэффициент диффузии (D_2) отвечает за диффузию протонов, находящихся в молекуле поливинилпирролидоном.

Для свободной воды были получены линейные зависимости коэффициентов диффузии в зависимости от температуры. Сразу можно сказать об

уменьшении коэффициентов диффузии для исследуемых растворов по сравнению с чистой водой, для ^1H уменьшение на $(7 \pm 1) * 10^{-10} \text{ (м}^2/\text{с)}$, а для ^2H уменьшение на $(6 \pm 1) * 10^{-10} \text{ (м}^2/\text{с)}$.

Используя соотношение Стокса-Эйнштейна (48), был рассчитан примерный радиус комплекса содержащего эндоэдральные фуллерены, модернизированные поливинилпирролидоном, $r \approx (12 \pm 3) \text{ \AA}$.

4.4. Выводы по Главе 4.

Проведенные исследования показали, что эндоэдральные металлофуллерены с ионами Gd^{3+} превосходят коммерчески доступный аминный комплекс Gd^{3+} «Магнивест», по релаксационной эффективности в 3,5 раза, то есть полученные данные говорят о перспективности использования эндометаллофуллеренов с ионами Gd^{3+} для создания нового класса высокоэффективных контрастных веществ для МРТ.

Исследование комплексов содержащих Fe^{3+} позволили оценить релаксационные эффективности исследуемых контрастирующих агентов:

	$1/T_1, \text{ мМ}^{-1}\text{с}^{-1}$	$1/T_2, \text{ мМ}^{-1}\text{с}^{-1}$
$\text{Fe@C}_{60}(\text{OH})_{24-30}$	$2,1 \pm 0,1$	57 ± 5
$\text{Fe@C}_{60} - \text{PVP}$	$0,5 \pm 0,1$	91 ± 5
$\text{Fe@C}_{60} - \text{D}$	$1,3 \pm 0,1$	340 ± 5
Fe_3O_4	$1,6 \pm 0,1$	187 ± 5

Таблица 3. Релаксационная эффективность контрастирующих агентов, при температуре 30°C, на частота резонанса 20 МГц.

Полученные короткие времена спин-спиновой релаксации для комплексов, модернизированных полимерами, объясняются увеличением количества гидроксильных групп у комплексов, содержащих полимеры, по сравнению с молекулами фуллеренола, что привело к уменьшению времени спин-спиновой релаксации. Это и является основной причиной повышения эффективности комплексов эндоэдральных фуллеренов с ионами Fe^{3+} , модернизированных декстрином и поливинилпирролидоном.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что комплексы фуллеренов с ионами Fe^{3+} сильно превосходят коммерчески доступные, по скорости спин-спиновой релаксации. Эндометаллофуллерены с ионами Fe^{3+} и комплексы фуллеренов с ионами Fe^{3+} модернизированные полимерами перспективны для создания нового класса высокоэффективных контрастных веществ для МРТ.

Измерения в водных растворах комплексов эндоэдральных фуллеренов с ионами Fe^{3+} позволили определить отдельно коэффициенты самодиффузии молекул воды и комплексов, модернизированных полимерами. По полученным данным были рассчитаны радиусы комплексов содержащих эндоэдральные фуллерены, модернизированные декстрином ($r \approx (8 \pm 3)\text{\AA}$) и поливинилпирролидоном ($r \approx (12 \pm 3)\text{\AA}$).

Заключение.

В работе проведено изучение строения и молекулярной подвижности водных растворов, содержащих редкоземельные ионы и их комплексы. С этой целью исследованы:

1. Концентрационные зависимости скоростей спин-решеточной релаксации ядер ^1H и ^2H в водных растворах солей редкоземельных металлов (NdCl_3 , YbCl_3 , $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$).
2. Концентрационные зависимости скоростей релаксации ($1/T_1$, $1/T_2$) ядер ^1H и ^2H в водных растворах комплексов эндоэдральных фуллеренов с ионами Fe^{3+} и Gd^{3+} .
3. Коэффициенты самодиффузии в водных растворах комплексов эндоэдральных фуллеренов с ионами Fe^{3+} и Gd^{3+} .

На основе полученных результатов установлено, что:

1. В водных растворах солей редкоземельных элементов (Nd , Yb , Sm , Eu) основным каналом ЯМР-релаксации дейтерия является квадрупольное взаимодействие, а магнитные взаимодействия вносят относительно маленький вклад в релаксацию, что обусловлено быстрой электронной релаксацией парамагнитных ионов. Это позволяет выявить структурные перестройки при изменении концентрации солей и определить координационные числа ионов.
2. Ионы Nd^{3+} , Eu^{3+} и Sm^{3+} образуют две гидратные оболочки с координационными числами $n_1 = 9$ и $n_2 = 18$. Катионы Yb^{3+} также образуют две гидратные оболочки, но с координационными числами $n_1 = 8$ и $n_2 = 16$.
3. Эндоэдральные металлофуллерены с ионами Gd^{3+} превосходят коммерчески доступный аминный комплекс Gd^{3+} «Магнивест», по релаксационной эффективности в 3,5 раза, то есть полученные данные

говорят о перспективности использования эндометаллофуллеренов с ионами Gd^{3+} для создания нового класса высокоэффективных контрастных веществ для МРТ.

4. Комплексы фуллеренов с ионами Fe^{3+} сильно превосходят коммерчески доступные, по скорости спин-спиновой релаксации. Эндометаллофуллерены с ионами Fe^{3+} и комплексы фуллеренов с ионами Fe^{3+} модернизированные полимерами перспективны для создания нового класса высокоэффективных контрастных веществ для МРТ.
5. Измерения в водных растворах комплексов эндоэдральных фуллеренов с ионами Fe^{3+} позволили определить отдельно коэффициенты самодиффузии молекул воды и комплексов, модернизированных полимерами. По полученным данным оценены радиусы комплексов содержащих эндоэдральные фуллерены, модернизированные декстрином ($r \approx (8 \pm 3)\text{Å}$) и поливинилпирролидоном ($r \approx (12 \pm 3)\text{Å}$).

Список литературы.

1. Holz M. New developments in NMR of simple electrolyte solutions // *Progr. NMR Spectr.* 1986. Vol. 18. P. 327-403.
2. Kowalewski J. Nuclear spin relaxation in diamagnetic fluids // *Ann. Rep. NMR Spectrosc.* 1989. Vol. 22. P. 304.
3. Weingartner, H. // *Nucl. magn. Reson.* 1993. Vol. 22. P. 197.
4. Westlund, P.-O. // *Nucl. magn. Reson.* 1993. Vol. 22. P. 454.
5. Чижи́к В.И. Ядерная магнитная релаксация: учебное пособие, 3-е изд. // Издательство С. – Петербургского университета. 2004.
6. Бородин П. М., Касперович В. С., Комолкин А. В., Мельников А. В., Москалев В. В., Фролов В. В., Чернышев Ю. С., Чижи́к В. И. Квантовая радиофизика: Учеб. пособие, под ред. Чижи́ка В. И. // Издательство С. – университета. 2009.
7. Chizhik V. I., Chernyshev Y. S., Donets A. V., Frolov V., Komolkin A., Shelyapina M. G. Magnetic Resonance and Its Applications. // DOI: 10.1007/978-3-319-05299-1. 2014.
8. Brant J.A., Labille J., Bottero J.Y., Wiesner M.R. Characterizing the impact of preparation method on fullerene cluster structure and chemistry // *Langmuir*, 22. 2006. P. 3878–3885.
9. Чижи́к В. И. Закономерности построения гидратных оболочек ионов по данным ЯМР-релаксации // *Термодинамика сольватационных процессов*. Иваново. 1983. С. 6-17.
10. Чижи́к В. И., Кабаль К., Родникова М. Н., Гусман А. Микроструктура гидратных оболочек редкоземельных ионов по данным ЯМР-релаксации // *Координац. химия*. 1988. Т. №3. С. 349-352.
11. Peter Möller, Petr Cerny, Francis Saupe. Lanthanides, Tantalum and Niobium // DOI: 10.1007/978-3-642-87262-4. 1989. P. VII.

12. *Zepf Volker*. An Overview of the Usefulness and Strategic Value of Rare Earth Metals // Rare Earths Industry. ISBN 9780128023280. DOI:10.1016/B978-0-12-802328-0.00001-2. 2016. P. 3-17.
13. *Caravan Peter, Ellison Jeffrey J., McMurry Thomas J., Lauffer Randall B.* Gadolinium(III) Chelates as MRI Contrast Agents: Structure, Dynamics, and Applications // Chemical Reviews. ISSN 0009-2665. DOI:10.1021/cr980440x. 1999. Vol. 99. P. 2293-235.
14. *Merle Uudsemaa, Toomas Tamm*. Calculation of hydration enthalpies of aqueous transition metal cations using two coordination shells and central ion substitution // Chemical Physics Letters 400(1). 2004. P. 54–58.
15. *C. Clavaguera, Florent Calvo, J.-P. Dognon*. Theoretical study of the hydrated Gd³⁺ ion: Structure, dynamics, and charge transfer // Journal of Chemical Physics, American Institute of Physics, 124. 2006. P. 074505.
16. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Краткий курс теоретической физики. Кн. 2: Квантовая механика // М.: Наука. 1972. С. 368.
17. *Ферми Э.* Квантовая механика // М.: Мир. 1965. С. 367.
18. *Макс Ж.* Методы и техника обработки сигналов при физических измерениях // М.: Мир. 1983. Т. 1: Основные принципы и классические методы. С. 311.
19. *Вашман А. А., Пронин И. С.* Ядерная магнитная релаксационная спектроскопия // М.: Энергоатомиздат. 1986. С. 231.
20. *Федотов М. А.* Ядерный магнитный резонанс в растворах неорганических веществ // Новосибирск: Наука. 1986. С. 198.
21. *Попель А. А.* Применение ядерной магнитной релаксации в анализе неорганических соединений // Казань: Изд-во КГУ. 1975. С. 175.
22. *Solomon I.* Relaxation processes in system of two spins // Phys. Rev. 1955. Vol. 99, N 2. P. 559-565.
23. *Bloembergen N.* Proton relaxation times in paramagnetic solutions // J. Chem. Phys. 1957. Vol. 27, N 2. P. 572-573.

24. *Чижик В. И., Кабаль К.* Изучение молекулярного движения и микроструктуры гидратных оболочек ионов никеля (II) и кобальта (II) методом ЯМР-релаксации // Теор. и exper. Химия. 1981. Т. 17, N 3. С. 41-424.
25. *Chizhik V. I.* NMR relaxation and microstructure of aqueous electrolyte solutions // Molecular Physics. 1997. Vol. 90, No. 4. P. 653-659.
26. *Tokuhiro T.* Nuclear quadrupole relaxation of spin-(3/2) // J. Magn. Reson. 1988. Vol. 76, N 1. P. 22-29.
27. *Полушин А. А.* Магнитно-релаксационные и структурно-микродинамические свойства акваионов РЗЭ // Диссертация кандидата химических наук. Место защиты: Кубан. гос. ун-т. - Краснодар. 2009.
28. *Чижик В. И.* Изучение структуры и динамики жидкостей с помощью ядерной релаксации // Проблемы современной химии координационных соединений. Л.: Изд-во ЛГУ. 1966. Вып. 1. С. 248-291.
29. *Миронов А. Ф.* Фотодинамическая терапия рака – новый эффективный метод диагностики и лечения злокачественных опухолей // Соровский образовательный журнал. 1996. № 8. С. 32-40.
30. *Файнгольд И. И., Полетаева Д. А., Котельников Р. А., Корнев А. Б., Трошин П. А., Кареев И. Е., Бубнов В. П., Романова В. С., Котельников А. И.* Мембранотропные и релаксационные свойства водорастворимых производных гадолинийсодержащего эндометаллофуллерена // ISSN 00023353. Известия Академии наук. Серия химическая. 2014. № 5.
31. *Calucci L., Ciofani G., Mattoli V., Mazzolai B., Boni A., Forte C.* NMR relaxation enhancement of water proton by Gd-doped boron nitride nanotubes // The journal of physical chemistry. 2014. P. 6473-6479.
32. *Masahito Mikawa, Haruhito Kato, Masafumi Okumura, Michiko Narazaki, Yoko Kanazawa, Naoto Miwa and Hisanori Shinohara.* Paramagnetic Water-Soluble Metallofullerenes Having the Highest Relaxivity for MRI Contrast Agents // Bioconjugate Chem. 2001. Vol. 12. P. 510-514.

33. *Konarev D. V., Lyubovskaya R. N.* Magnetic properties of fullerene salts containing d_ and f_metal cations (Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Eu^{2+} , Cd^{2+}). Specific features of the interaction between C_{60} and the metal cations // *Russian Chemical Bulletin, International Edition*. 2008. Vol. 57, No. 9. P. 1944—1954.
34. *Chun-Ying Shu, Chun-Ru Wang, Jian-Fei Zhang, Harry W. Gibson, Harry C. Dorn, Frank D. Corwin, Panos P. Fatouros, T. John S. Dennis.* Organophosphonate Functionalized Gd@C_{82} as a Magnetic Resonance Imaging Contrast Agent // *Chem. Mater.* 2008. Vol. 20. P. 2106–2109.
35. *Aslanian V., Lemaighen H., Bunouf P. et al.* Evaluation of the clinical safety of gadodiamide injection, a new nonionic MRI contrast medium for the central nervous system: a European perspective // *Neuroradiology*. 1996. V. 38, № 6. P. 537 – 541.
36. *Ishiyama K., Motoyama S., Tomura N. et al.* Visualization of lymphatic basin from the tumor using magnetic resonance lymphography with superparamagnetic iron oxide in patients with thoracic esophageal cancer // *J. Comput. Assist. Tomogr.* 2006. Vol. 30, № 2. P. 270 - 275.
37. *Sabrina Laus, Balaji Sitharaman, EÄ va To'th, Robert D. Bolskar, Lothar Helm, Lon J. Wilson, Andre' E. Merbach.* Understanding Paramagnetic Relaxation Phenomena for Water-Soluble Gadofullerenes // *J. Phys. Chem. C*. 2007. Vol. 111. P. 5633-5639.
38. *Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., et. al.* C_{60} : Buckminsterfullerene // *Nature* 318, 162. DOI:10.1038/318162a0. 1985.
39. *Osawa E. Kagaku (Kyoto)*. Vol. 25, P. 854 (1971); *Chem. Abstr.* Vol. 74 (1971).
40. *Бочвар Д. А., Гальперн Е. Г.* // Докл. АН СССР. 1973. Т.209, № 3. С. 610.
41. *Kratschmer W., Lamb L., Fostiropoulos K., Huffman D.* // *Nature*. 1990. P. 347 - 354.
42. *Сидоров Л. Н., Юровская М. А., Борщевский А. Я., Трушков И. В., Иоффе И. Н.* Фуллерены: Учебное пособие // М.: Издательство «Экзамен». 2005. С. 44.

43. *Shinohara H.* // Rep. Prog. Phys. 63, 843-292. 2000.
44. *Heath J. R., O'Brien S. C., Zhang Q., Liu Y., Curl R. F., Kroto H. W., Tittel F. K., Smalley R. E.* // J Am Chem Soc., 107, 7779. 1985.
45. *Korobov M. V., Smith A. L.* Fullerenes. Chemistry, Physics, and Technology // JOHN WILEY & SONS, INC. 2000. P. 53-90.
46. *Alvarez M., Gillan E., Holczer K., Kaner R., Min K., Whetten R.* // J. Phys. Chem., 95. 1991. Vol. 10. P.561.
47. *Yamakoshi Y., Umezawa N., Ryu A. et al.* Active oxygen species generated from photoexcited fullerene (C₆₀) as potential medicines: O₂ -* versus 1 O₂ // J Am Chem Soc., 125. 2003. P. 12803–12809.
48. *Husebo L.O., Sitharaman B., Furukawa K. et al.* Fullerenols revisited as stable radical anions // J Am Chem Soc., 126. 2004. P. 12055–12064.
49. *Makha M., Purich A., Raston C.L., Sobolev A.N.* Structural diversity of host-guest and intercalation complexes of fullerene C₆₀ // Eur J Inorg Chem, 3. 2006. P. 507–517.
50. *Deguchi S., Mukai S.A., Tsudome M., Horikoshi K.* Facile generation of fullerene nanoparticles by hand-grinding // Adv Mater, 18. 2006. P. 729–732.
51. *Quaranta A., Zhang Y., Filippone S. et al.* Photophysical studies of six amphiphilic 2:1 cyclodextrin:[60]fullerene derivatives // Chem Phys, 325. 2006. P. 397–403.
52. *Dhawan A., Taurozzi J.S., Pandey A.K. et al.* Stable colloidal dispersions of C₆₀ fullerenes in water: evidence for genotoxicity // Environ Sci Technol, 40. 2006. P. 7394–7401.
53. *Deguchi S., Alargova R.G., Tsujii K.* Stable dispersions of fullerenes, C₆₀ and C₇₀, in water: preparation and characterization // Langmuir, 17. 2001. P. 6013–6017.

Приложение А.

Синтез фуллеренов.

1. История открытия фуллеренов.

В 1985 году группа исследователей – Роберт Кёрл, Харольд Крото, Ричард Смолли, Хис и О'Брайен - исследовали масс-спектры паров графита. Пары графиты были получены при лазерном облучении графитовых стержней. Были обнаружены пики с максимальной амплитудой, соответствующие кластерами из 60 и 70 атомов углерода [38]. Было предположено, что найденные пики соответствуют молекулам C_{60} и C_{70} , и была выдвинута гипотеза о том, что молекула C_{60} имеет форму усеченного икосаэдра. Кластеры углерода получили название фуллерен, а молекула C_{60} была названа – бакминстерфуллерен, в честь американского архитектора Бакминстера Фуллера, который для постройки куполов своих зданий использовал правильные пяти- и шестиугольники, которые являются основными структурными элементами всех молекул фуллеренов. Позже в 1996 году Роберту Кёрлу и Ричарду Смолли была присуждена нобелевская премия по химии.

Открытие фуллеренов имеет свою предысторию, возможность существования фуллеренов была предсказана в 1971 году в Японии [39], а теоретически обоснована в 1973 году в СССР [40].

2. Синтез фуллеренов

Единственный метод получения фуллеренов это их искусственный синтез из высокотемпературных паров углерода. Получение паров углерода возможно несколькими способами:

- сжигание графитовых стержней током в вакууме,
- дуговой разряд между графитовыми электродами в атмосфере гелия,
- лазерное испарения углерода,
- сжигание углеродов на нафталине.

Полученные пары углерода содержат сложную смесь, как различных фуллеренов, так и просто углеродную сажу. Далее необходимо выделить и отчистить фуллерены. Выделение фуллеренов проводят двумя способами: экстракцией и сублимацией. Экстракция органическими растворителями сейчас один из самых эффективных методов. Далее, при необходимости, возможно, перевести фуллерены в водорастворимую форму. Последним этапом необходимо отчистить, полученные фуллерены, от примесей и следов растворителей.

3. Электродуговой синтез.

В 1991 г. Немецким ученым Вольфгантом Крэчмером было обнаружено, что при нагревании углеродным стержней в атмосфере гелия, можно получить граммовые количества фуллеренов, включенных в получаемую углеродную сажу. Этот метод стал прорывом в синтезе и дальнейшем использовании фуллеренов [41].

Первая установка представляла собой два графитовых стержня, один из которых был тонкий и заостренный и использовался как анод, а второй более толстый и плоский, использовался в качестве катода. Графитовые стержни

были помещены под стеклянный колпак, у которого были устройства для откачки и напуска газов. Вначале установка вакуумировалась, потом туда напускался гелий. Далее подавался ток между двумя стержнями. Возникала электрическая дуга с температурой 2500 - 3000°С, получавшаяся сажа оседала на холодных стенках купола и на приемнике. При таком методе синтеза выход фуллеренов достигал 10% от полученной углеродной сажи.

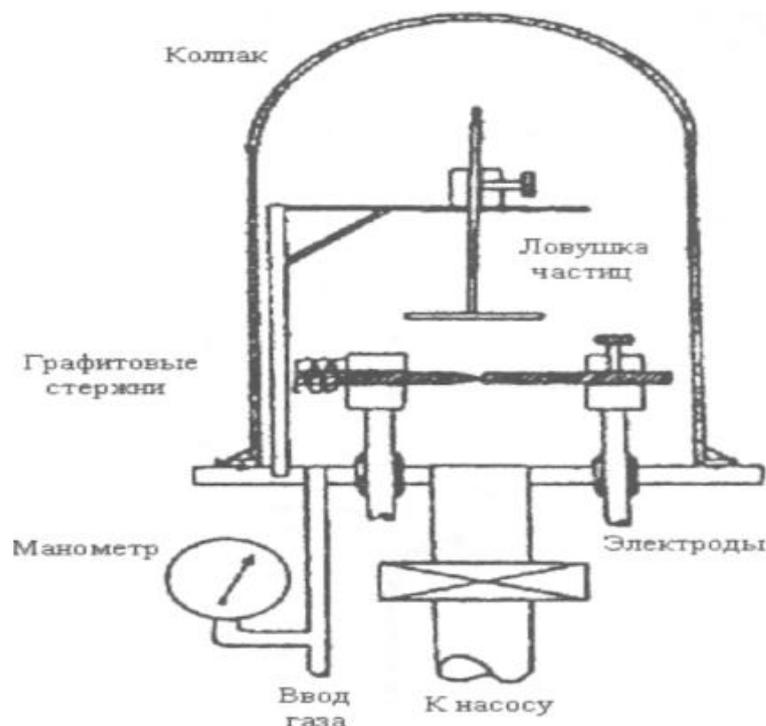


Рис.18. Установка Крэчмера – первая установка по электродуговому синтезу[42].

4. Синтез эндоэдральных производных фуллеренов.

Синтез эндоэдральных форм фуллерена, т.е. фуллеренов, в углеродном каркасе которого, находятся атомы других химических элементов, производят теми же методами, что и синтез полных фуллеренов. Основными методами являются электродуговой и лазерное испарение [43].

Первые эндодральные металлофуллерены (La@C_{60} и $\text{La}_2\text{@C}_{60}$) были получены на установки Смолли в 1985 году, через две недели после открытия фуллеренов [44]. Для синтеза эндодральных металлофуллеренов использовался графитовый диск, пропитанный раствором LaCl_3 . Получение эндодральных металлофуллеренов было зафиксировано в масс-спектре. Но, этот метод не эффективен и синтез эндодральных форм таким методом – очень трудоемкий процесс. Модернизация методов синтеза полных фуллеренов в 1991-92 гг. позволила получать и граммовые количества эндодральных форм. Для синтеза используются металл – графитовые стержни, содержащие металл в виде оксидов или карбидов. Образующаяся углеродная сажа содержит как полные фуллерены, так и эндодральные металлофуллерены.

5. Многостадийная экстракция органическими растворителями.

После получения углеродной сажи, содержащей различные формы фуллеренов, необходимо выделить интересующие нас фуллерены. Выделение фуллеренов из сажи, возможно, производить двумя различными методами: сублимацией и экстракцией. Первые фуллерены были выделены методом сублимации. Пересублимация происходила при температуре 450 – 600°C. В настоящее время основной метод выделения фуллеренов – экстракция органическими растворителями. Полные данные по растворимости различных фуллеренов представлены в обзоре [45]. Фуллерены C_{60} и C_{70} практически не растворяются в воде, однако хорошо растворимы в ароматических растворителях. Поэтому для экстракции фуллеренов используют толуол, он менее токсичен, чем другие растворители. Так же существует метода экстрагирования фуллеренов парами кипящего растворителя, что обеспечивает почти полное извлечение

фуллеренов из сажи. При таком экстрагировании используют аппарат Сокслета.

Первые эндоэдральные фуллерены были выделены только в 1993 г., через два года после разработки метода их синтеза. Эндоэдральные фуллерены, по сравнению с пустыми фуллеренами очень плохо растворяются в обычных органических растворителях. Растворимость лантансодержащих фуллеренов в гексане, толуоле и сероуглероде можно представить следующей схемой: $C_{60}, C_{70} > C_{76}, C_{78}, La@C_{82}, La_2@C_{80} > C_{86-96} \gg C_{98-200}$ [46].

Некоторые металлофуллерены с дипольным моментом выделяют из сажи растворением в полярных растворителях – анилине, пиридине, диметилформамиде, а также пересублимацией.

6. Перевод в водорастворимую форму.

Для приготовления растворимых образцов C_{60} используют различные методы придания фуллерену функции растворимости: гидро- и амфифильности, которые в разной степени влияют на их последующую гено- и цитотоксичность [47]:

- Химическая модификация фуллеренового каркаса путем присоединения различных гидрофильных функциональных групп [48].
- Включение фуллерена в водорастворимые супрамолекулярные структуры с помощью поливинилпирролидона (PVP) или декстринов (D) [49-51], тогда ядро фуллерена полностью покрыто модификатором и не имеет контакта с водой.
- Метод обмена растворителей [52, 53], использует летучие, смешивающиеся с водой растворители, которые растворяют

фуллерен, а после добавления воды испаряются, оставляя суспензию $n\text{-C}_{60}$.

- Длительное (более 2 недель) перемешивание чистого C_{60} с водой. Однако при этом могут образовываться крупные агрегаты, а концентрация фуллерена снижается [8].

7. Очистка от примесей и следов растворителей.

Экстрагированные фуллерены очищают высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЭЖХ). Данный метод можно использовать как для качественного, так и для количественного анализа вещества.

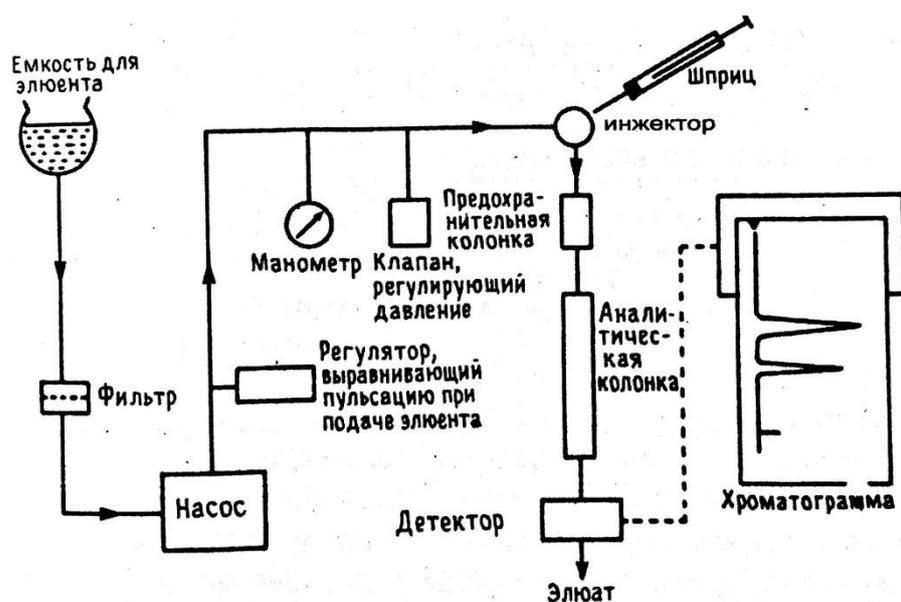


Рис. 19. Принципиальная схема метода высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) [42].

Принципиальная схема оборудования для ВЭЖХ представлена на Рис. 19. Для разделения и очистки эндоэдральных фуллеренов используют многостадийную ВЭЖК. Нередко выделение каждого нового соединения требует подбора собственных оптимальных условий – типа колонки, элюента и т.д.

Благодарности

Хотелось бы выразить огромную благодарность Чернышеву Юрию Сергеевичу за неоценимый вклад в исследование, профессиональные советы и участие в интерпретации результатов, Иевлеву Александру Вячеславовичу за его помощь в экспериментальной работе, Научному Парку Санкт-Петербургского государственного университета (Магнитно-Резонансные Методы Исследования) за проведение измерений. Так же хочу поблагодарить все отделение Квантово-Магнитных Явлений кафедры Ядерно-Физических Методов Исследования за советы и поддержку в процессе подготовки магистерской диссертации.