

СТРОЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ, СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 539.43

ВЛИЯНИЕ ИЗОТОПОВ КИСЛОРОДА
НА ПАРАМЕТРЫ ЯМР ПЕРТЕХНЕТАТ-АНИОНА TcO_4^- © 2015 г. В. П. Тарасов^{1,2*}, Г. А. Киракосян^{1,2}, К. Э. Герман²¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва

*E-mail: tarasov@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 26.03.2014

Методом ЯМР ^{17}O и ^{99}Tc изучено влияние замещения изотопов кислорода $^{16}\text{O} \leftrightarrow ^{17}\text{O} \leftrightarrow ^{18}\text{O}$ в координационной сфере пертехнетат-аниона TcO_4^- на химический сдвиг ядер ^{99}Tc и спин-спиновое взаимодействие $^{99}\text{Tc}-^{17}\text{O}$ и $^{17}\text{O}-^{99}\text{Tc}$. Определены изотопные сдвиги $^{16/17}\Delta$, $^{16/18}\Delta$ ЯМР ^{99}Tc и константы спин-спинового взаимодействия (КССВ) изотопомеров $\text{Tc}^{16}\text{O}_2^{17}\text{O}_2^-$, $\text{Tc}^{16}\text{O}_3^{18}\text{O}^-$, $\text{Tc}^{16}\text{O}_3^{17}\text{O}^-$, $\text{Tc}^{16}\text{O}_2^{17}\text{O}^{18}\text{O}^-$, $\text{Tc}^{16}\text{O}_2^{18}\text{O}_2^-$. В растворе пертехнетата аммония для анионов $\text{Tc}^{16}\text{O}_3^{18}\text{O}^-$ и $\text{Tc}^{16}\text{O}_3^{17}\text{O}^-$ в диапазоне температур 278–333 К изотопный сдвиг (в м.д.) описывается линейными соотношениями $^{16/18}\Delta = -0.616 + 6.45 \cdot 10^{-4}T$ и $^{16/17}\Delta = -0.302 + 2.67 \cdot 10^{-4}T$ соответственно. В растворе пертехнетата натрия для изотопомера $\text{Tc}^{16}\text{O}_3^{17}\text{O}^-$ абсолютная величина изотопного сдвига $^1\Delta(^{16/17}\text{O})$ нелинейно уменьшается с ростом температуры. Нелинейность температурной зависимости КССВ $J(^{99}\text{Tc}-^{17}\text{O})$ и экстремум на температурной зависимости изотопного сдвига $^1\Delta(^{16/18}\text{O})$ ЯМР ^{99}Tc раствора NaTcO_4 , по-видимому, связаны с равновесием между контактными и гидратно-разделенными ионными парами.

Ключевые слова: ЯМР ^{17}O , ^{99}Tc , пертехнетат-анион, температурная зависимость, изотопный сдвиг, КССВ.

DOI: 10.7868/S0207401X15040159

ВВЕДЕНИЕ

В спектроскопии ЯМР вторичный изотопный эффект $\Delta(A)$ определяется как изменение спектрального параметра Θ (химического сдвига спина A или константы спин-спинового взаимодействия $A-X$) при изотопном замещении легкого изотопа 1X на более тяжелый изотоп $^H X$ в системе AX_n [1]:

$$^1\Delta(A) = \Theta(A^H X_n) - \Theta(A^1 X^H X_{n-1}). \quad (1)$$

Главная особенность этих эффектов состоит в том, что по величине они чрезвычайно малы. Так, $^1\Delta(A)$ обычно составляет около 0.1–0.2% от значения константы спин-спинового взаимодействия (КССВ). Величина изотопного сдвига зависит от диапазона экранирования резонирующего ядра и пропорциональна отношению $(m' - m)/m'$, где m' и m – массы тяжелого и легкого изотопов соответственно. Если изотопные сдвиги были определены и проанализированы при замещении как легких, $^1\text{H}/^2\text{H}/^3\text{H}$, так и многих тяжелых изотопов: $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$, $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$, $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$, $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$, $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ и

$^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}$ [2], то влияние изотопного состава на КССВ было установлено в основном только при замещении водорода на дейтерий $^1\text{H}/^2\text{H}$ [3, 4] или водорода на тритий $^1\text{H}/^3\text{H}$, т.е. в системах с максимально возможным изменением отношения значений масс [5]. Теоретическая трактовка влияния изотопного состава на химические сдвиги и КССВ разработана Джемисон и Остеном [2, 3].

Благоприятные спектральные параметры ЯМР ^{99}Tc и ^{17}O для пертехнетат-аниона TcO_4^- в водной и неводной средах (оптимальные времена спин-решеточной релаксации – T_1 (~0.15 с), малая ширина линии (5–15 Гц) и большой диапазон химических сдвигов) позволили измерить при относительно невысоких магнитных полях $H_0 = 2.1$ Тл изотопные сдвиги ЯМР ^{99}Tc , индуцированные изотопным замещением $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$, и КССВ $^1J(^{17}\text{O}-^{99}\text{Tc})$ в образцах, обогащенных по ^{17}O и ^{18}O [6, 7]. Чо с соавт. [8] провели измерения в магнитном поле $H_0 = 7.04$ Тл и при природном содержании изотопов кислорода впервые исследовали температурные

зависимости изотопного сдвига ЯМР ^{99}Tc , $^1\Delta$, и константы спин-спинового взаимодействия $^1J(^{99}\text{Tc}-^{17}\text{O})$ для изотомера $\text{Tc } ^{16}\text{O}_3 ^{17}\text{O}^-$.

Цель настоящей работы состояла в экспериментальном измерении температурной зависимости изотопных сдвигов и констант $^1J(^{17}\text{O}-^{99}\text{Tc})$ и $^1J(^{99}\text{Tc}-^{17}\text{O})$ и определении аддитивности изменения изотопного сдвига и КССВ при изотопном замещении $^{16}\text{O}/^{17}\text{O}$ и $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ в анионе TcO_4^- в концентрированных растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Концентрированные растворы соединений технеция NaTcO_4 (I), Tc_2O_7 (II), NH_4TcO_4 (III) при концентрации $\sim 0.7\text{--}4.07$ моль были изучены в обогащенной по изотопам ^{17}O (1.7%) и ^{18}O (0.8%) воде. Спектры ЯМР ^{17}O и ^{99}Tc регистрировали в полях 7.04 и 14.1 Тл на радиоспектрометрах Брукер AVANCE-300 и AVANCE-600. Спиновую систему возбуждали 30° -импульсом (длительность 90° -импульса составляла 10 и 15 мкс для ^{99}Tc и ^{17}O соответственно). Спектральная ширина составляла 1500 и 10000 Гц на 32 кбайт памяти для технеция-99 и кислорода-17 соответственно. При регистрации ЯМР ^{99}Tc число усреднений $N = 200$, для ^{17}O число усреднений было равно 500. Период повторения импульсов — 1 с. Исследуемые растворы помещали в стандартные ЯМР-ампулы диаметром 5 мм. Температуру образца с точностью $\pm 0.1^\circ$ устанавливали с помощью блока BVT-3200. Для устранения градиента температур по длине ампулы использовали направленный поток воздуха с высокой скоростью: 400–500 л/мин. Перед каждым измерением образец термостатировали при заданной температуре не менее 15–20 мин. Для каждой температуры запись спектра проводили два раза.

РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Изотопное замещение $^{16}\text{O} \leftrightarrow ^{17}\text{O} \leftrightarrow ^{18}\text{O}$

В результате межмолекулярного обмена кислородом между тетраоксоанионом технеция TcO_4^- и изотопно-обогащенной водой в растворе образуются ряд изотопомеров технеция, координационное окружение которых состоит из трех различных изотопов кислорода. Общее число возможных изотопомеров, Z , определяется как

$$Z = (n + s - 1)!/n!(s - 1)! \quad (2)$$

и равно 15, где $n = 4$ — координационное число технеция в пертехнетат-анионе, $s = 3$ — число изотопов кислорода (^{16}O , ^{17}O , ^{18}O). При случайном

распределении содержание C каждого изотопомера определяется как [9]

$$C = n!(r_{16})^a(r_{17})^b(r_{18})^c/(a!b!c), \quad (3)$$

где r_{16} , r_{17} , r_{18} — мольные доли изотопов кислорода: $r_{16} + r_{17} + r_{18} = 1$; коэффициенты a , b и c определяют число соответствующих изотопов в пертехнетат-анионе так, что $a + b + c = 4$.

В таблице приведены данные по содержанию всех 15 изотопомеров для естественного изотопного (по кислороду) состава воды и для обогащенного изотопного состава воды, использованного в данной работе. Следует отметить, что для естественного содержания изотопов кислорода температурные зависимости изотопных эффектов (сдвиг ЯМР ^{99}Tc и КССВ $^{99}\text{Tc}-^{17}\text{O}$) были изучены в магнитном поле $H_0 = 7.04$ Тл только для первых трех изотопомеров, приведенных в таблице [8]. Как будет показано ниже, для растворов, изученных в настоящей работе, реально наблюдаются параметры ЯМР ^{99}Tc только для первых шести изотопомеров, отмеченных в таблице.

2. Влияние замещения $^{16}\text{O}-^{18}\text{O}$ и $^{16}\text{O}-^{17}\text{O}$ на параметры ЯМР ^{99}Tc

Во всех изученных образцах влияние изотопного замещения на константу экранирования ^{99}Tc характеризуется регистрацией сигналов от изотопомеров $\text{Tc } ^{16}\text{O}_3 ^{18}\text{O}^-$ и $\text{Tc } ^{16}\text{O}_3 ^{17}\text{O}^-$, смещенных в сильное поле от основного сигнала $\text{Tc } ^{16}\text{O}_4^-$ примерно на ~ -0.434 м.д. и -0.215 м.д. соответственно. Спектр ЯМР ^{99}Tc изотопомера $\text{Tc } ^{16}\text{O}_3 ^{18}\text{O}^-$ представляет собой узкий одиночный сигнал, а спектр изотопомера $\text{Tc } ^{16}\text{O}_3 ^{17}\text{O}^-$ характеризуется мультиплетной структурой из шести линий, обусловленной спин-спиновым взаимодействием спина технеция со спином кислорода-17 ($^{17}I = 5/2$) с КССВ $^1J(^{99}\text{Tc}-^{17}\text{O})$.

Мультиплетность спектра ЯМР ^{99}Tc в анионе $\text{Tc } ^{16}\text{O}_2 ^{17}\text{O}_2^-$ при взаимодействии спина ядра технеция с двумя эквивалентными спинами кислорода-17 состоит из 11 линий и определяется как

$$(2nI + 1) = (2 \times 2 \times 5/2 + 1) = 11, \quad (4)$$

где $n = 2$ — число спинов кислорода-17, $I = 5/2$ — спин ядра кислорода-17. Соотношение интенсивностей сигналов в этом мультиплете из 11 линий, согласно треугольнику Паскаля, составляет $1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6 : 5 : 4 : 3 : 2 : 1$. На рис. 1 представлены спектры ЯМР ^{99}Tc системы $\text{Tc}_2\text{O}_7 + \text{H}_2 ^{17}\text{O}$ (насыщенный раствор) при комнатной температуре (298 К), записанные в поле $H_0 = 14.1$ Тл. Для аниона $\text{Tc } ^{16}\text{O}_3 ^{17}\text{O}^-$ значения КССВ, измеренные по всем шести линиям мультиплета и по крайним линиям этого же мультиплета составляют

Содержание изотопомеров технеция при статистическом распределении изотопов кислорода
 $^{16}\text{O} : ^{17}\text{O} : ^{18}\text{O}$ в пертехнетат-анионе TcO_4^-

№	Состав изотопомера	Относительная концентрация изотопомера	
		$^{16}\text{O} : ^{17}\text{O} : ^{18}\text{O}^* =$ $= 0.99757 : 0.00038 : 0.00205$	$^{16}\text{O} : ^{17}\text{O} : ^{18}\text{O}^{**} =$ $= 0.975 : 0.017 : 0.008$
1	$\text{Tc}^{16}\text{O}_4^-$	0.9903153	0.9015
2	$\text{Tc}^{16}\text{O}_3^{18}\text{O}^-$	$8.2129477 \cdot 10^{-3}$	0.03164
3	$\text{Tc}^{16}\text{O}_3^{17}\text{O}^-$	$1.5237026 \cdot 10^{-3}$	0.06328
4	$\text{Tc}^{16}\text{O}_2^{18}\text{O}_2^-$	$2.5092604 \cdot 10^{-5}$	$4.2 \cdot 10^{-4}$
5	$\text{Tc}^{16}\text{O}_2^{17}\text{O}^{18}\text{O}^-$	$9.302623 \cdot 10^{-6}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$
6	$\text{Tc}^{16}\text{O}_2^{17}\text{O}_2^-$	$8.6429484 \cdot 10^{-7}$	$3.33 \cdot 10^{-3}$
7	$\text{Tc}^{16}\text{O}_2^{18}\text{O}_3^-$	$3.437676 \cdot 10^{-8}$	$2.4 \cdot 10^{-6}$
8	$\text{Tc}^{16}\text{O}^{17}\text{O}_2^{18}\text{O}_2^-$	$1.946833 \cdot 10^{-8}$	$1.46 \cdot 10^{-5}$
9	$\text{Tc}^{16}\text{O}^{17}\text{O}_2^{18}\text{O}^-$	$3.55224 \cdot 10^{-9}$	$2.92 \cdot 10^{-5}$
10	$\text{Tc}^{16}\text{O}^{17}\text{O}_3^-$	$2.189564 \cdot 10^{-10}$	$1.95 \cdot 10^{-5}$
11	$\text{Tc}^{18}\text{O}_4^-$	$1.7661006 \cdot 10^{-11}$	$5.3 \cdot 10^{-9}$
12	$\text{Tc}^{17}\text{O}^{18}\text{O}_3^-$	$1.309499 \cdot 10^{-11}$	$2.1 \cdot 10^{-13}$
13	$\text{Tc}^{17}\text{O}_2^{18}\text{O}_2^-$	$3.641046 \cdot 10^{-12}$	$8.6 \cdot 10^{-8}$
14	$\text{Tc}^{17}\text{O}_3^{18}\text{O}^-$	$4.499504 \cdot 10^{-13}$	$1.71 \cdot 10^{-7}$
15	$\text{Tc}^{17}\text{O}_4^-$	$2.085136 \cdot 10^{-14}$	$8.6 \cdot 10^{-8}$

* Естественное содержание изотопов.

** Растворы соединений технеция (NaTcO_4 , NH_4TcO_4 , Tc_2O_7) в воде с обогащением по ^{17}O и ^{18}O до ~1.7% и ~0.8% соответственно.

$J(^{99}\text{Tc}-^{17}\text{O}) = (131.22 \pm 0.20)$ Гц и (131.39 ± 0.20) Гц соответственно. Для аниона $\text{Tc}^{16}\text{O}_2^{17}\text{O}_2^-$ величины КССВ, измеренные по девяти линиям и по крайним линиям мультиплета составляют $^1J(^{99}\text{Tc}-^{17}\text{O}) = (131.97 \pm 0.20)$ Гц и (131.99 ± 0.20) Гц соответственно. Для системы $\text{Tc}_2\text{O}_7 + \text{H}_2^{17}\text{O}$ из сопоставления КССВ для анионов $\text{Tc}^{16}\text{O}_2^{17}\text{O}_2^-$ и $\text{Tc}^{16}\text{O}_3^{17}\text{O}^-$ изотопный эффект в отношении КССВ составляет по модулю $\Delta J = |^1J(\text{Tc}^{16}\text{O}_2^{17}\text{O}_2^-) - ^1J(\text{Tc}^{16}\text{O}_3^{17}\text{O}^-)| = (0.7 \pm 1.0)$ Гц.

На рис. 2 показаны спектры ЯМР ^{99}Tc концентрированного раствора NH_4TcO_4 (0.7 М), зарегистрированные в поле $H_0 = 7.04$ Тл при 318 К. При достаточно “мягких” условиях регистрации в спектрах раствора NH_4TcO_4 (0.7 М), помимо сигнала от изотопомера $\text{Tc}^{16}\text{O}_4^-$ при 0.0 м.д., отчетливо проявляются: синглет от изотопомера

$\text{Tc}^{16}\text{O}_3^{18}\text{O}^-$ при $^1\Delta = -0.432$ м.д., секстет от изотопомера $\text{Tc}^{16}\text{O}_3^{17}\text{O}^-$ с КССВ $^1J(^{99}\text{Tc}-^{17}\text{O}) = (131.34 \pm 0.67)$ Гц при $^1\Delta = -0.217$ м.д., синглет от изотопомера $\text{Tc}^{16}\text{O}_2^{18}\text{O}_2^-$ при $^1\Delta = -0.852$ м.д., секстет от изотопомера $\text{Tc}^{16}\text{O}_2^{17}\text{O}^{18}\text{O}^-$ с КССВ $^1J(^{99}\text{Tc}-^{17}\text{O}) = (131.76 \pm 0.93)$ Гц при $^1\Delta = -0.671$ м.д. и мультиплет из 11 линий от изотопомера $\text{Tc}^{16}\text{O}_2^{17}\text{O}_2^-$ при $^1\Delta \approx -0.44$ м.д. с КССВ равной (131.34 ± 0.67) Гц. Тогда изотопный эффект на КССВ составляет $\Delta J = |^1J(\text{Tc}^{16}\text{O}_2^{17}\text{O}^{18}\text{O}^-) - ^1J(\text{Tc}^{16}\text{O}_3^{17}\text{O}^-)| = (0.42 \pm 1.60)$ Гц и $\Delta J = |^1J(\text{Tc}^{16}\text{O}_2^{17}\text{O}_2^-) - ^1J(\text{Tc}^{16}\text{O}_3^{17}\text{O}^-)| = (0 \pm 1.4)$ Гц. Таким образом, погрешность в измерении изотопного эффекта в отношении КССВ $J(^{99}\text{Tc}-^{17}\text{O})$ превышает величину этого эффекта. Возможно, имеет место слабая тенденция роста КССВ $|J(^{99}\text{Tc}-^{17}\text{O})|$ с увеличением массы изотопомера. Эта тенденция была ранее отмечена в работе [6].

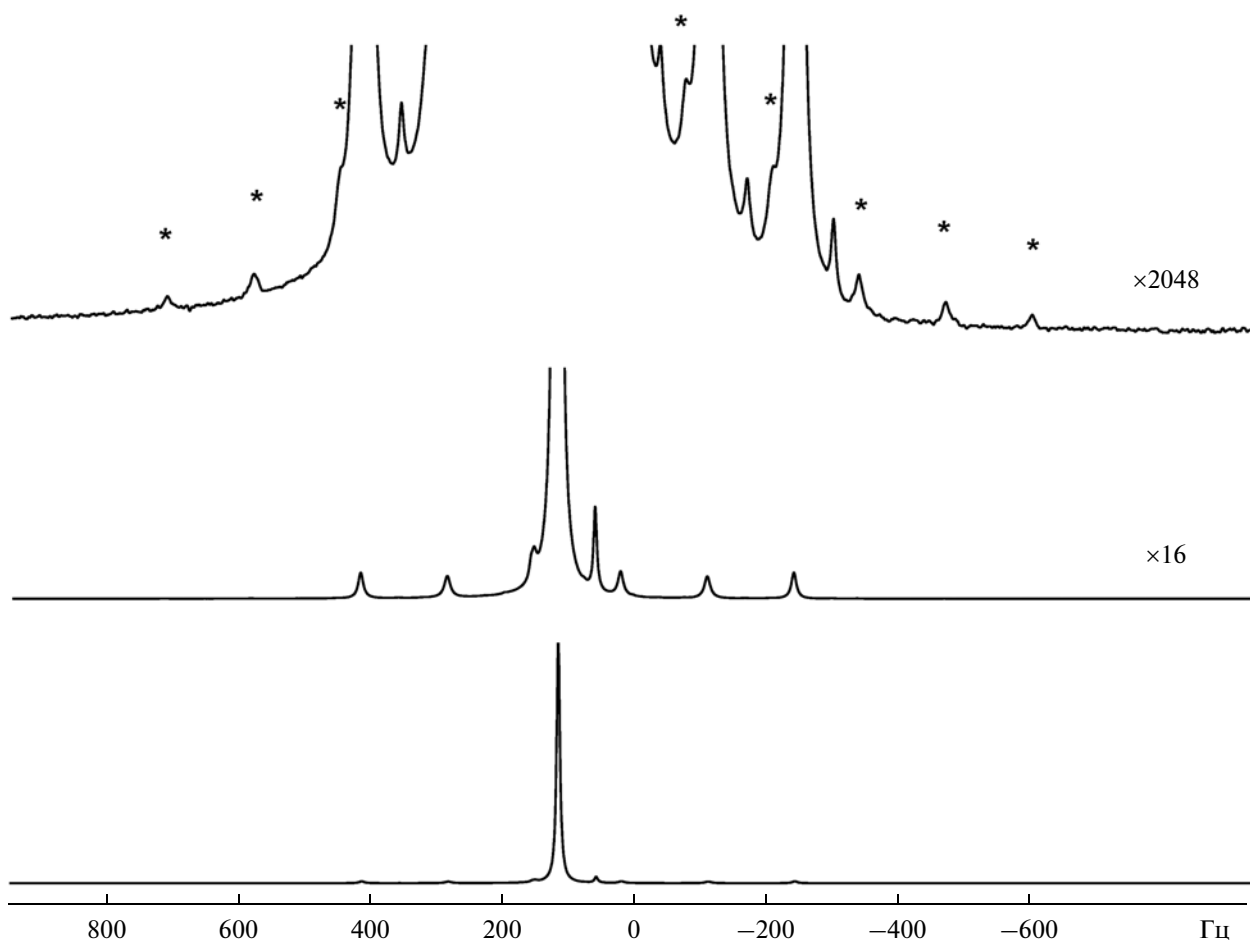


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{99}Tc раствора $\text{Tc}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{}^{17}\text{O}$ ($\sim 4.5\text{ M}$) при 298 K в магнитном поле $H_0 = 14.1\text{ Тл}$. Звездочками обозначены сателлитные линии от спин-спинового взаимодействия $^{99}\text{Tc}-^{17}\text{O}$ аниона $\text{Tc}^{16}\text{O}_2^{17}\text{O}_2^-$.

3. Температурная зависимость сдвига изотомера $\text{Tc}^{16}\text{O}_4^-$

Температурные зависимости положения сигнала ЯМР ^{99}Tc аниона $\text{Tc}^{16}\text{O}_4^-$ для растворов NaTcO_4 и NH_4TcO_4 являются линейными с близкими коэффициентами наклона $\Delta_T(\text{NaTc}^{16}\text{O}_4) = -40.25 + 0.143T$ и $\Delta_T(\text{NH}_4\text{Tc}^{16}\text{O}_4) = -36.69 + 0.123T$. Этот результат свидетельствует о слабом влиянии типа катиона или концентрации на магнитное экранирование ядра технеция в изотопомере $\text{Tc}^{16}\text{O}_4^-$. Измеренные сдвиги для $\text{Tc}^{16}\text{O}_4^-$ при переходе от 283 до 333 K составляли 7.183 и 6.66 м.д. для натриевого и аммонийного катионов соответственно. Эти значения примерно в два раза больше, чем измеренные изменения сдвига с ростом температуры для разбавленных растворов KTcO_4 (0.1 M) и NH_4TcO_4 (0.01 M) [8]. Температурная зависимость константы экранирования технеция, $\sigma(T)$, в изотопомере $\text{Tc}^{16}\text{O}_4^-$ (при условии эквивалентности всех четырех связей $\text{Tc}-\text{O}$ в анионе и в

отсутствие химического обмена) представляется в первом приближении как [10]

$$\sigma(T) \approx \sigma_e + (\partial\sigma/\partial\Delta r)_e \cdot 4^T\langle\Delta r\rangle, \quad (5)$$

где $^T\langle\Delta r\rangle$ — усредненное колебательно-вращательное изменение длины связи $\text{Tc}-^{16}\text{O}$ при данной температуре T , σ_e — величина экранирования при равновесном значении r_e — длины связи $\text{Tc}-^{16}\text{O}$. В явном виде температурная зависимость $\sigma(T)$ следует из детального анализа $^T\langle\Delta r\rangle$, представляемого в виде суммы колебательного и вращательного вкладов:

$$^T\langle\Delta r\rangle = ^T\langle\Delta r\rangle_{\text{vib}} + ^T\langle\Delta r\rangle_{\text{rot}}. \quad (6)$$

Для молекул с T_d -симметрией вращательный вклад определяется как [2]

$$^T\langle\Delta r\rangle_{\text{rot}} = (4B_e r_e / hc\omega_e^2) kT, \quad (7)$$

где B_e — вращательная константа аниона $\text{Tc}^{16}\text{O}_4^-$, ω_e — валентная частота колебаний в см^{-1} . Остальные обозначения являются общепринятыми. Для

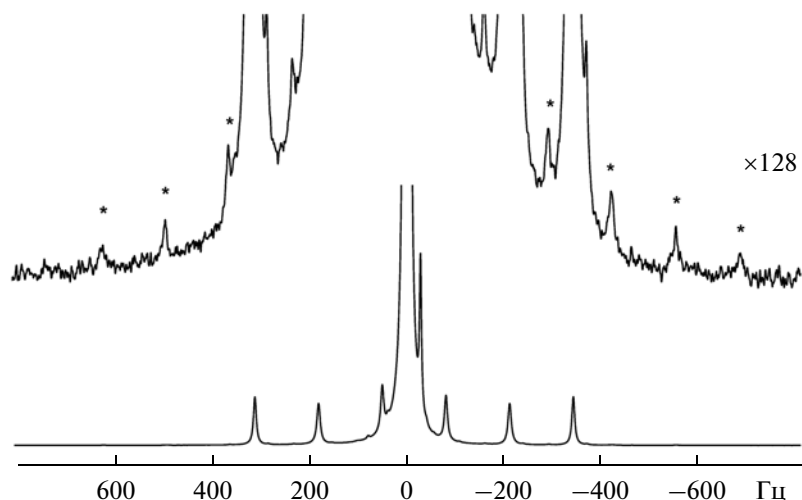


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{99}Tc раствора $\text{NH}_4\text{TcO}_4 + \text{H}_2^{17}\text{O}$ (0.7 М) при 318 К в магнитном поле $H_0 = 7.04$ Тл. Звездочками обозначены сателлитные линии от спин-спинового взаимодействия $^{99}\text{Tc}-^{17}\text{O}$ аниона $\text{Tc}^{16}\text{O}_2^{17}\text{O}_2^-$.

изотопмера $\text{Tc}^{16}\text{O}_4^-$ численное значение температурного коэффициента в формуле (7) составляет $0.15 \cdot 10^{-4} \text{ \AA/град}$ при $r_e = 1.711 \text{ \AA}$, $\omega_e = 912 \text{ см}^{-1}$. Хотя вращательный вклад $T\langle\Delta r\rangle_{\text{rot}}$ на порядок меньше, чем колебательный, тем не менее в заданном диапазоне температур изменение именно вращательного вклада определяет линейность температурной зависимости химического сдвига. Тогда можно оценить изменение экранирования с ростом температуры как

$$\sigma(T) - \sigma(283 \text{ К}) = (\partial\sigma/\partial\Delta r)_e \cdot 4 (T\langle\Delta r\rangle - {}^{283}\langle\Delta r\rangle); \quad (8)$$

$(\partial\sigma/\partial\Delta r)_e$ не зависит от температуры, и для $\text{Tc}^{16}\text{O}_4^-$ эта величина равна $-2030 \text{ м.д./\AA}$ [2]. Наблюдаемое поведение химического сдвига с ростом температуры полностью определяется изменением термически усредненной длины связи $\langle\Delta r(\text{Tc}-^{16}\text{O})\rangle$. Тогда это изменение при повышении температуры от 283 до 333 К составляет $(T\langle\Delta r\rangle - {}^{283}\langle\Delta r\rangle) = 8.85 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$ для NaTcO_4 и $8.2 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$ для NH_4TcO_4 . Для свободного пертехнетат-аниона вычисленная длина связи $\text{Tc}-\text{O}$ составляет $1.717 \text{ \AA}$, а для гидратированного аниона она равна $1.714 \text{ \AA}$ [8]. Эти величины хорошо согласуются со значением $1.711 \text{ \AA}$, полученным из дифракционных экспериментов на монокристаллах [11].

4. Изотопные сдвиги как функции температуры

Химический и изотопный сдвиги как функции температуры внутренне связаны между собой. Для высокосимметричных ионов, таких как $\text{Tc}^{16}\text{O}_4^-$, изотопный сдвиг ЯМР ^{99}Tc при замещении одного изотоба ^{16}O на ^{18}O можно записать аналогично формуле (8):

$$\begin{aligned} {}^1\Delta(^{99}\text{Tc}) &= \sigma(\text{Tc}^{18}\text{O}^{16}\text{O}_3) - \sigma(\text{Tc}^{16}\text{O}_4) = \\ &= (\partial\sigma/\partial\Delta r)_e ({}^{18}\langle\Delta r\rangle - {}^{16}\langle\Delta r\rangle), \end{aligned} \quad (9)$$

где ${}^{18}\langle\Delta r\rangle$ и ${}^{16}\langle\Delta r\rangle$ — усредненное колебательно-вращательное изменение длины связи при заданной температуре для рассматриваемых изотопомеров. При 300 К величина сдвига ${}^1\Delta(^{99}\text{Tc}) = -0.425 \text{ м.д.}$, тогда изменение средней длины связи $({}^{18}\langle\Delta r\rangle - {}^{16}\langle\Delta r\rangle)$ составляет $2.12 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$. При полном изотопном замещении ^{16}O на ^{18}O получаем усредненное изменение длины связи: $2.12 \cdot 10^{-4} \cdot 4 = 8.5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$, что численно соответствует влиянию температуры на изменение длины связи.

Температурный фактор изотопного эффекта характеризуется достаточно сложной функцией [2]:

$$\begin{aligned} F(T) &= \{ \text{cth}(h\omega c/2kT) - \\ &- (\mu/\mu^*)^{1/2} \text{cth}[hc(\mu/\mu^*)\omega/2kT] \}, \end{aligned} \quad (10)$$

где μ и μ^* — приведенные массы легкого и тяжелого изотопомеров, ω валентная частота связи $\text{Tc}-\text{O}$ в см^{-1} . Функция $F(T)$ содержит гиперболический котангенс, очень слабо зависит от температуры и предсказывает незначительное уменьшение модуля изотопного сдвига с ростом температуры. Численная оценка отношения $F(283 \text{ К})/F(333 \text{ К})$ по формуле (10) при $\omega = 912 \text{ см}^{-1}$ приводит к значениям этого отношения, равным 1.06 и 1.1 для изотопомеров $\text{Tc}^{16}\text{O}_3^{17}\text{O}^-$ и $\text{Tc}^{16}\text{O}_3^{18}\text{O}^-$ соответственно. Действительно, с ростом температуры в диапазоне 283–333 К для пертехнетата аммония изотопные сдвиги ЯМР ^{99}Tc $\Delta^{16/17}$ и $\Delta^{16/18}$ уменьшаются в 1.05 и 1.09 раза, соответственно, по сравнению со значением, полученным при 283 К.

Температурные зависимости ЯМР ^{99}Tc изотопных сдвигов $^1\Delta(^{16/18}\text{O})$ и $^1\Delta(^{16/17}\text{O})$ для анионов $\text{Tc } ^{16}\text{O}_3^{18}\text{O}^-$ и $\text{Tc } ^{16}\text{O}_3^{17}\text{O}^-$ в водных растворах пертехнетата аммония приведены на рис. 3 и 4 соответственно. В первом приближении обе зависимости являются линейными и описываются следующими выражениями:

$$^1\Delta(^{16/18}\text{O}) = -0.616 + 6.45 \cdot 10^{-4} T \text{ (м.д.) для анионов } \text{Tc } ^{16}\text{O}_3^{18}\text{O}^-, \quad (11a)$$

$$^1\Delta(^{16/17}\text{O}) = -0.302 + 2.67 \cdot 10^{-4} T \text{ (м.д.) для анионов } \text{Tc } ^{16}\text{O}_3^{17}\text{O}^-. \quad (11b)$$

В растворе пертехнетата натрия температурное поведение изотопного сдвига $^1\Delta(^{16/17}\text{O})$ для аниона $\text{Tc } ^{16}\text{O}_3^{17}\text{O}^-$ характеризуется небольшим отклонением от линейности. Совершенно неожиданным оказалось наличие экстремума на температурной зависимости изотопного сдвига $^1\Delta(^{16/18}\text{O})$ ЯМР ^{99}Tc раствора NaTcO_4 , приведенного на рис. 5. Причины такого поведения $^1\Delta(^{16/18}\text{O})$ и $^1\Delta(^{16/17}\text{O})$ не совсем понятны. Можно предположить, что при столь высокой концентрации раствора (4.07 М) наблюдаемое поведение изотопного сдвига связано с равновесием между контактными и сольватно-разделенными ионными парами, т.е. $[\text{Na}]^+[\text{TcO}_4]^- \leftrightarrow [\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n]^+[\text{TcO}_4]^-$. С ростом температуры это равновесие сдвигается вправо. В контактной паре $[\text{Na}]^+[\text{TcO}_4]^-$ модуль изотопного сдвига растет с ростом температуры, а в сольватно-разделенной паре $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n]^+[\text{TcO}_4]^-$ амплитуда изотопного сдвига $|^1\Delta(^{16/18}\text{O})|$ убывает с повышением температуры. В растворах пертехнетата аммония реализуются только сольватно-разделенные ионные пары. Поэтому модуль изотопного сдвига $|^1\Delta(^{16/18}\text{O})|$ уменьшается с ростом температуры, как показано на рис. 3.

Следует отметить, что о заметном влиянии концентрации раствора и типа противоиона на величину изотопного сдвига $\Delta(^1\text{H}/^2\text{H})$ в спектрах ЯМР $^{14,15}\text{N}$ катиона аммония NH_4^+ было сообщено для водных растворов аммонийных солей в работе [12]. В этой же работе установлено, что абсолютная величина изотопного сдвига $\Delta(^1\text{H}/^2\text{H})$ линейно растет с увеличением концентрации.

5. Температурные зависимости КССВ $^1J(^{17}\text{O}-^{99}\text{Tc})$ и $^1J(^{99}\text{Tc}-^{17}\text{O})$

Спектры ЯМР ^{17}O водного раствора NaTcO_4 изучены в диапазоне температур 283–343 К. Спектры представляют собой мультиплеты из 10 линий, обусловленных скалярным спин-спиновым взаимодействием $^{17}\text{O}-^{99}\text{Tc}$ (спин ядра технеция-99 равен

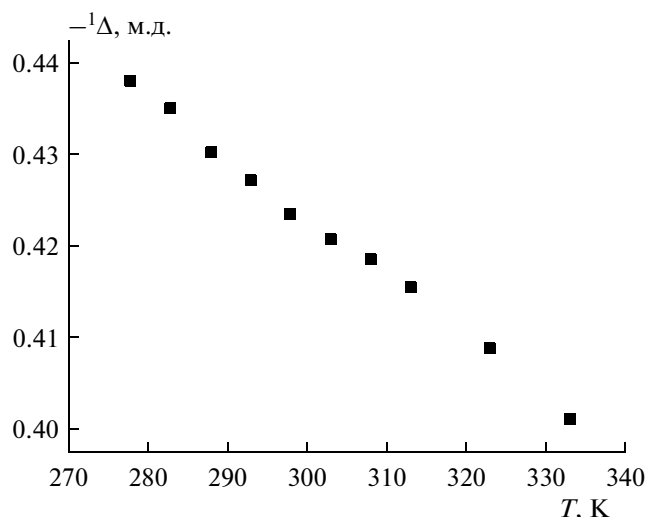


Рис. 3. Зависимость изотопного сдвига ЯМР ^{99}Tc ($-^1\Delta$) от температуры для изотопомера $\text{Tc } ^{16}\text{O}_3^{18}\text{O}^-$ в водном растворе NH_4TcO_4 (0.7 М); $-^1\Delta(^{16/18}\text{O}) = -0.616 + 6.45 \cdot 10^{-4} T$ (м.д.); $H_0 = 7.04$ Тл.

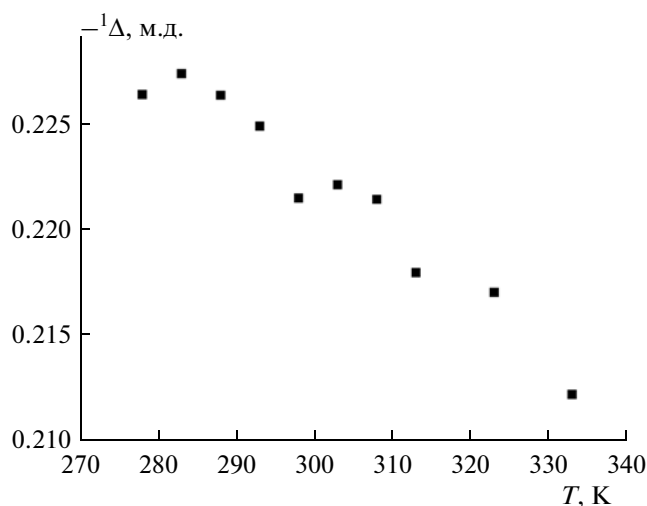


Рис. 4. Температурная зависимость изотопного сдвига ЯМР ^{99}Tc ($-^1\Delta$) для изотопомера $\text{Tc } ^{16}\text{O}_3^{17}\text{O}^-$ в водном растворе NH_4TcO_4 (0.7 М). Сдвиг определен относительно сигнала $\text{Tc } ^{16}\text{O}_4^-$ как среднее значение положения шести линий мультиплета от спин-спинового взаимодействия $^{99}\text{Tc}-^{17}\text{O}$; $-^1\Delta(^{16/17}\text{O}) = -0.302 + 2.67 \cdot 10^{-4} T$ (м.д.); $H_0 = 7.04$ Тл.

$I = 9/2$) с константой $^1J(^{17}\text{O}-^{99}\text{Tc})$. Сужение линий мультиплета с повышением температуры, как показано на рис. 6, свидетельствует о том, что форма линии ЯМР ^{17}O полностью определяется квадрупольной релаксацией спина технеция. Химический обмен кислородом настолько медленный, что не влияет на ширину и положение линии ЯМР ^{17}O . Минимальное время спин-реше-

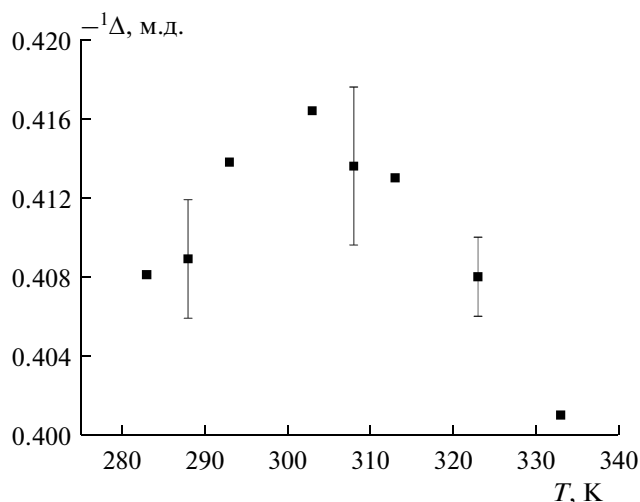


Рис. 5. Зависимость изотопного сдвига ЯМР ^{99}Tc ($-^1\Delta$) от температуры для изотопомера $\text{Tc } ^{16}\text{O}_3 ^{18}\text{O}^-$ в водном растворе NaTcO_4 (4.07 M); $H_0 = 7.04$ Тл.

точной релаксации спинов технеция в водном растворе составляет $T_{1\min}(^{99}\text{Tc}) = 0.16$ с [7, 13]. Поэтому эффекты квадрупольной релаксации спинов технеция-99 также не изменяют положение крайних линий мультиплета, поскольку выполняется условие [1]

$$J(^{17}\text{O}-^{99}\text{Tc})T_1(^{99}\text{Tc}) \sim 20.$$

Из трех изотопомеров (в таблице эти частицы обозначены как № 3, № 5 и № 6), соответствующих данному спектру, реально наблюдается толь-

ко изотопмер $\text{Tc } ^{16}\text{O}_3 ^{17}\text{O}^-$ (№ 3). Содержание этого изотопомера в 20–30 раз превышает содержание двух других (таблица). Ширина линии ЯМР ^{17}O каждого мультиплета, $^{17}\Delta\nu_m$, соответствует определенному спиновому состоянию m изотопа ^{99}Tc . Время жизни каждого спинового состояния m ядра технеция больше, чем обратная величина КССВ $|^1J(^{17}\text{O}-^{99}\text{Tc})|^{-1}$, и наблюдаемые ширины линий ЯМР ^{17}O мультиплета $^{17}\Delta\nu_{\text{obs}}$ можно представить в виде

$$^{17}\Delta\nu_{\text{obs}} = ^{17}\Delta\nu_Q C_m + ^{17}\Delta\nu_{\text{ex}}, \quad (12)$$

где $^{17}\Delta\nu_Q$ – собственная ширина линии кислорода-17 в пертехнетат-анионе, $^{17}\Delta\nu_{\text{ex}}$ – ширина линии за счет химического обмена, C_m – сумма квадратов матричных элементов, соответствующих вероятностным коэффициентам перехода $\Delta m = \pm 1$ и $\Delta m = \pm 2$ для спина технеция за счет квадрупольных взаимодействий. Для десяти спиновых состояний ядра технеция: $m = \pm 9/2, \pm 7/2, \pm 5/2, \pm 3/2$ и $\pm 1/2$, значения C_m составляют 3.854, 7.854, 8.125, 7.125, 6.250 соответственно [6]. Наиболее узкие линии реализуются для двух крайних и двух центральных компонентов мультиплета. Значения КССВ $^{17}\text{O}-^{99}\text{Tc}$ было измерено как расстояние между крайними линиями мультиплета, деленное на 9. Наблюдаемые температурные зависимости КССВ спин-спиновых взаимодействий $^{17}\text{O}-^{99}\text{Tc}$ и $^{99}\text{Tc}-^{17}\text{O}$ для раствора NH_4TcO_4 показывают явное уменьшение по модулю (рис. 7). Для раствора NaTcO_4 проявляется тенденция к экстремуму (рис. 8), так же как и для изотопного

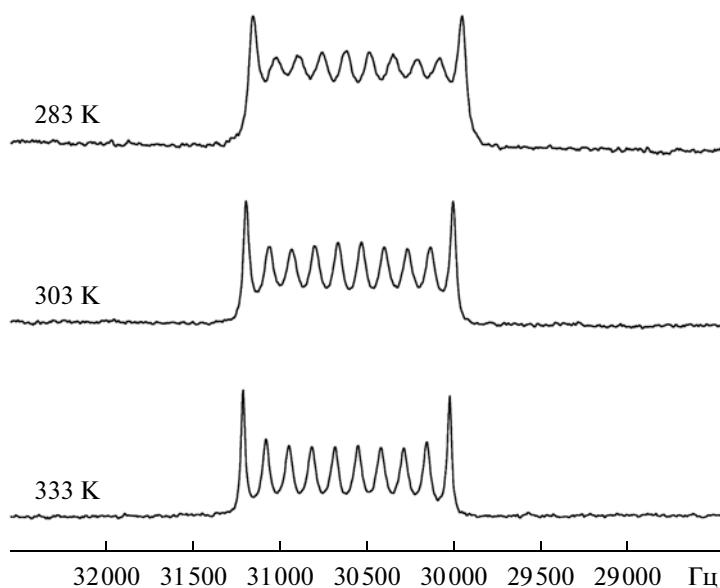


Рис. 6. Температурная зависимость формы линии ЯМР ^{17}O (7.04 Тл) водного раствора NaTcO_4 в $\text{H}_2 ^{17}\text{O}$ (4.07 M).

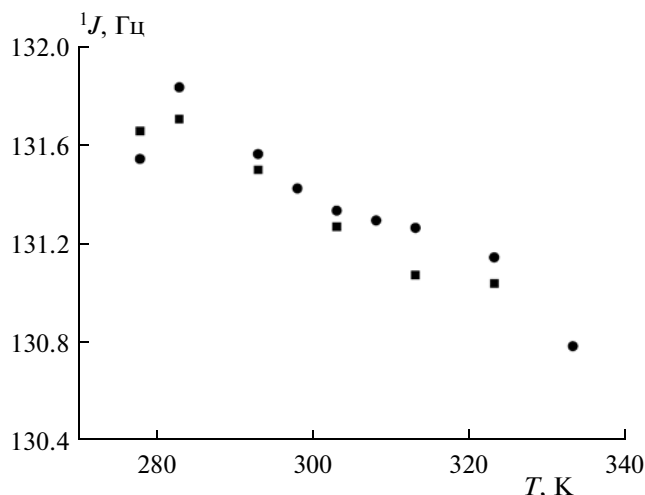


Рис. 7. Температурная зависимость КССВ ${}^1J({}^{17}\text{O}-{}^{99}\text{Tc})$ — ■ и ${}^1J({}^{99}\text{Tc}-{}^{17}\text{O})$ — ● для изотопомера $\text{Tc}^{16}\text{O}_3{}^{17}\text{O}^-$ в водном растворе NH_4TcO_4 (0.7 М); $H_0 = 7.04$ Тл.

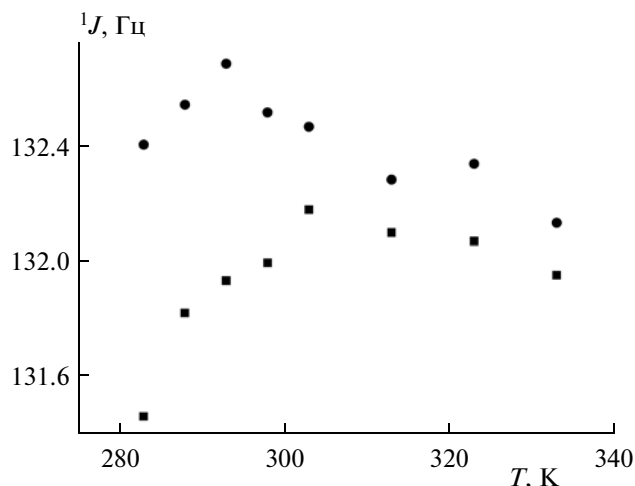


Рис. 8. Зависимость КССВ ${}^1J({}^{17}\text{O}-{}^{99}\text{Tc})$ — ■ и ${}^1J({}^{99}\text{Tc}-{}^{17}\text{O})$ — ● от температуры для изотопомера $\text{Tc}^{16}\text{O}_3{}^{17}\text{O}^-$ в водном растворе NaTcO_4 (4.07 М); $H_0 = 7.04$ Тл.

сдвига ${}^1\Delta({}^{16/18}\text{O})$ для этого раствора. Однако погрешность в измерении КССВ взаимодействий ${}^{17}\text{O}-{}^{99}\text{Tc}$ и ${}^{99}\text{Tc}-{}^{17}\text{O}$ превышает требуемую точность для уверенного подтверждения наблюдаемой зависимости. Следует отметить, что теоретическая оценка знака приведенной КССВ в пертехнетат-анионе дает положительное значение $K({}^{99}\text{Tc}-{}^{17}\text{O}) = +350 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [14]. Тогда экспериментальное значение $J({}^{99}\text{Tc}-{}^{17}\text{O})$ должно быть отрицательным, так как гироманнитное отношение для кислорода-17 является отрицательным, а для технеция-99 — положительным.

Выше было показано, что при замещении ${}^{16}\text{O}$ на ${}^{18}\text{O}$ происходит изменение усредненной длины связи: $|{}^{18}\langle\Delta r\rangle - {}^{16}\langle\Delta r\rangle| = 2.12 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$, а КССВ изменяется на величину $\Delta J = |{}^1J(\text{Tc}^{16}\text{O}_2{}^{17}\text{O}^{18}\text{O}^-) - {}^1J(\text{Tc}^{16}\text{O}_3{}^{17}\text{O}^-)| = (0.42 \pm 1.60) \text{ Гц}$. Это изменение ΔJ можно представить в виде

$$\Delta J = (\partial J / \partial \Delta r)_e ({}^{18}\langle\Delta r\rangle - {}^{16}\langle\Delta r\rangle) = (\partial J / \partial \Delta r)_e \cdot 2.12 \cdot 10^{-4}.$$

Тогда получаем численную оценку $(\partial J / \partial \Delta r)_e \sim 2000 \text{ Гц/\AA}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Влияние замещения изотопов кислорода ${}^{16}\text{O} \leftrightarrow {}^{17}\text{O} \leftrightarrow {}^{18}\text{O}$ в координационной сфере пертехнетат-аниона TcO_4^- на магнитное экранирование ядер ${}^{99}\text{Tc}$ и спин-спиновое взаимодействие ${}^{17}\text{O}-{}^{99}\text{Tc}$ и ${}^{99}\text{Tc}-{}^{17}\text{O}$ в концентрированных водных растворах пертехнетата натрия (NaTcO_4), пертехнетата аммония (NH_4TcO_4) и семиоксида технеция (Tc_2O_7) изучено в диапазоне температур 278–340 К

методом ЯМР ${}^{17}\text{O}$ и ${}^{99}\text{Tc}$ в магнитных полях 7.04 и 14.1 Тл. В растворах использованной нами обогащенной воды из пятнадцати возможных изотопомеров пертехнетат-аниона $\text{Tc}^{16}\text{O}_k{}^{17}\text{O}_n{}^{18}\text{O}_{4-k-n}^-$ ($k, n = 0-4$) экспериментально наблюдаются первые шесть изотопомеров (таблица) — $\text{Tc}^{16}\text{O}_4^-$, $\text{Tc}^{16}\text{O}_3{}^{18}\text{O}^-$, $\text{Tc}^{16}\text{O}_3{}^{17}\text{O}^-$, $\text{Tc}^{16}\text{O}_2{}^{17}\text{O}_2^-$, $\text{Tc}^{16}\text{O}_2{}^{17}\text{O}^{18}\text{O}^-$ и $\text{Tc}^{16}\text{O}_2{}^{18}\text{O}_2^-$, для которых определены изотопные сдвиги ${}^{16/17}\Delta$, ${}^{16/18}\Delta$ и константы спин-спинового взаимодействия. В растворе пертехнетата аммония для анионов $\text{Tc}^{16}\text{O}_3{}^{18}\text{O}^-$ и $\text{Tc}^{16}\text{O}_3{}^{17}\text{O}^-$ в диапазоне температур 278–333 К изотопный сдвиг описывается линейными соотношениями ${}^{16/18}\Delta = -0.616 + 6.45 \cdot 10^{-4} T$ (м.д.) и ${}^{16/17}\Delta = -0.302 + 2.67 \cdot 10^{-4} T$ (м.д.) соответственно. В рамках теории Джемисон–Остена [3] наблюдаемые температурные зависимости изотопных сдвигов рассмотрены как результат колебательного и вращательного усреднений длин связи $\text{Tc}-\text{O}$. Порядок изменения длины связи $\text{Tc}-\text{O}$ при изотопных замещениях составляет $10^{-4} \text{ \AA}$. Тот факт, что для изотопомера $\text{Tc}^{16}\text{O}_3{}^{17}\text{O}^-$ абсолютная величина изотопного сдвига ${}^1\Delta({}^{16/17}\text{O})$ ЯМР ${}^{99}\text{Tc}$ нелинейно уменьшается с ростом температуры, а также наличие экстремума на температурной зависимости изотопного сдвига ${}^1\Delta({}^{16/18}\text{O})$ ЯМР ${}^{99}\text{Tc}$ концентрированного раствора NaTcO_4 отражают, по-видимому, влияние равновесия между контактными и гидратно-разделенными ионными парами. Изменение КССВ $J({}^{99}\text{Tc}-{}^{17}\text{O})$ с ростом температуры для аниона $\text{Tc}^{16}\text{O}_3{}^{17}\text{O}^-$ характеризуется также слабовыраженным экстремумом. Однако погрешность в

измеренных значениях КССВ больше или сопоставима с температурными изменениями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sergeyev N.M.* // NMR Basic Principles and Progress. 1990. V. 22. P. 31.
2. *Jameson C.J., Osten H.J.* // Annual Rep. NMR Spectroscopy 1986. V. 17. P. 1.
3. *Jameson C.J., Osten H.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 2497.
4. *Tarasov V.P., Privalov V.I., Buslaev Yu.A., Eichhoff U.* // Z. Naturforsch. 1984. Bd. 39B. S. 1230.
5. *Than C., Morimoto H., Andres H., Williams P.G.* // J. Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals. 1995. V. XXXVIII. № 8. P. 693.
6. *Тарасов В.П., Привалов В.И., Киракосян Г.А., Горбик А.А., Буслаев Ю.А.* // Докл. АН СССР. 1982. Т. 263. № 6. С. 1416.
7. *Tarasov V.P., Privalov V.I., Buslaev Yu.A.* // Mol. Phys. 1983. V. 50. № 5. P. 1141.
8. *Cho H., de Jong W.A., McNamara B.K., Rapko B.M., Burgeson I.E.* // J. Amer. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 1158.
9. *Galingaert G., Beaty H.A.* // Ibid. 1939. V. 61. P. 2748.
10. *Jameson C.J., Osten H.J.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 10. P. 4300.
11. *Krebs B., Hasse K.D.* // Acta Crystallogr. 1976. V. B36. P. 1334.
12. *Hansen P.E., Lycka A.* // Acta Chimica Scandinavica. 1989. V. 43. P. 222.
13. *Тарасов В.П., Привалов В.И., Буслаев Ю.А.* // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. № 6. С. 1433.
14. *Яржемский В.Г., Тарасов В.П., Нефедов В.И.* // Кординац. химия. 1983. Т. 9. № 10. С. 1329.