

УДК 541.64 : 543.422.25

© 1992 г. Г. Г. Пименов, Н. В. Тюрина, Э. Ш. Голякова

## ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНОЙ ПРОТОННОЙ РЕЛАКСАЦИИ МОЛЕКУЛ РАСТВОРИТЕЛЯ В ГЕЛЯХ АГАРОЗЫ

Получены аномальные температурные зависимости времени  $T_2$  поперечной ЯМР молекул растворителя воды и ДМСО в гелях агарозы, которые качественно объясняются в рамках трехфазной молекулы с молекулярным обменом между фазами. Ускорение поперечной магнитной релаксации молекул растворителя в студнях агарозы объясняется наличием небольшого количества быстрорелаксирующих молекул, входящих в узлы сетки геля. Сделаны численные оценки значений энергии активации молекулярного обмена и процентного содержания молекул с коротким временем  $T_2$ .

Причины значительного ускорения поперечной протонной релаксации молекул растворителя при застудневании растворов агарозы остаются невыясненными [1]. Поэтому в настоящей работе продолжены исследования поперечной и продольной ЯМР агарозы в более широком температурном и концентрационном интервалах.

Методика приготовления объектов исследования и измерения времен поперечной магнитной релаксации  $T_2$  описаны ранее [1]. Время спин-решеточной релаксации  $T_1$  измеряли по восстановлению намагниченности в двухимпульсной последовательности  $180^\circ - \tau - 90^\circ$ .

Температурные зависимости измеренных времен  $T_2$  протонов молекул воды гелей агарозы в составном растворителе 50%  $\text{H}_2\text{O} + 50\%$  ДМСО- $d_6$  приведены на рис. 1, а для молекул ДМСО в гелях агарозы с составным растворителем 50%  $\text{D}_2\text{O} + 50\%$  ДМСО — на рис. 2 для трех концентраций  $w_2$  полимера в растворе. Отличительной особенностью этих зависимостей является наличие максимума и минимума, характерных для систем с молекулярным, химическим [2, 3] или спиновым обменом. Отсутствие химического обмена очевидно для молекул ДМСО, и на это указывается в работе [1]. Спиновый же обмен, обусловленный «переворачивающей» частью гамильтониана диполь-дипольного взаимодействия [4], играет заметную роль в твердых телах.

Экстремумы для молекул воды на рис. 1 проявляются более отчетливо, чем для молекул ДМСО (рис. 2). Следует отметить, что нет заметной зависимости положения экстремумов по температуре ни от концентрации  $w_2$ , ни от природы молекул, протонная релаксация которых исследуется. Этот факт указывает на единую природу процессов обмена для молекул ДМСО и воды. С ростом  $w_2$  происходит сдвиг температурных зависимостей  $T_2$  в область меньших значений  $T_2$ .

На рис. 3 построены температурные зависимости времен  $T_1$  для протонов молекул воды и ДМСО в растворах с  $w_2 = 15,3\%$  и 15% соответственно. Видно, что влияние процессов молекулярного обмена на продольную маг-

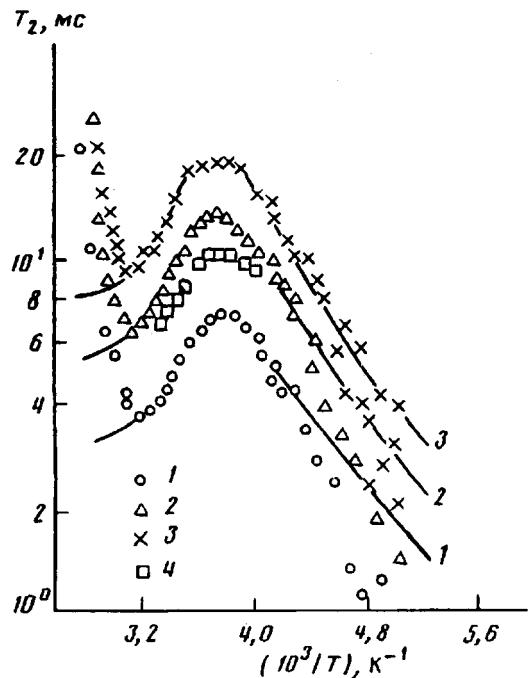


Рис. 1. Температурные зависимости времен  $T_2$  для молекул воды в растворах агарозы в составном растворителе 50%  $H_2O + 50\%$  ДМСО- $d_6$ .  $w_2 = 15$  (1); 8 (2); 4,8 (3) и 15% в смесевом растворителе 50%  $D_2O + 50\%$  ДМСО- $d_6$  (4). Сплошными линиями изображены расчетные зависимости

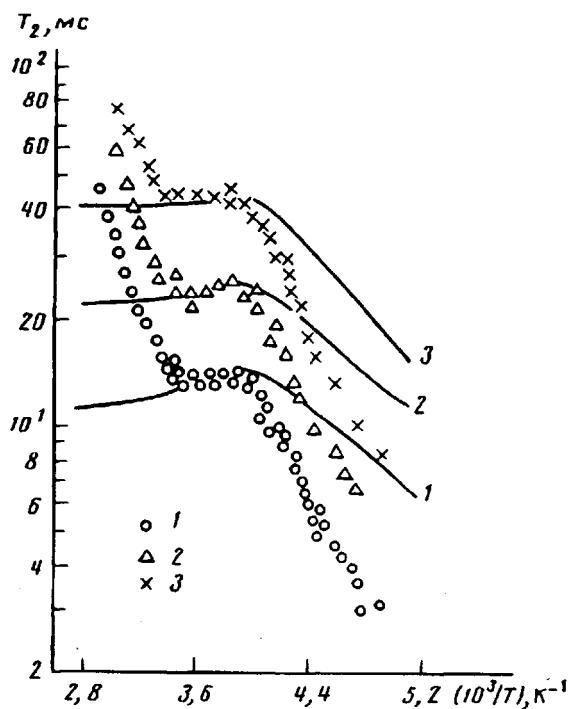


Рис. 2. Температурные зависимости времен  $T_2$  для молекул ДМСО в растворах агарозы в смесевом растворителе 50%  $D_2O + 50\%$  ДМСО. Концентрация  $w_2 = 15$  (1); 8,8 (2) и 5,1% (3). Сплошными линиями изображены расчетные зависимости

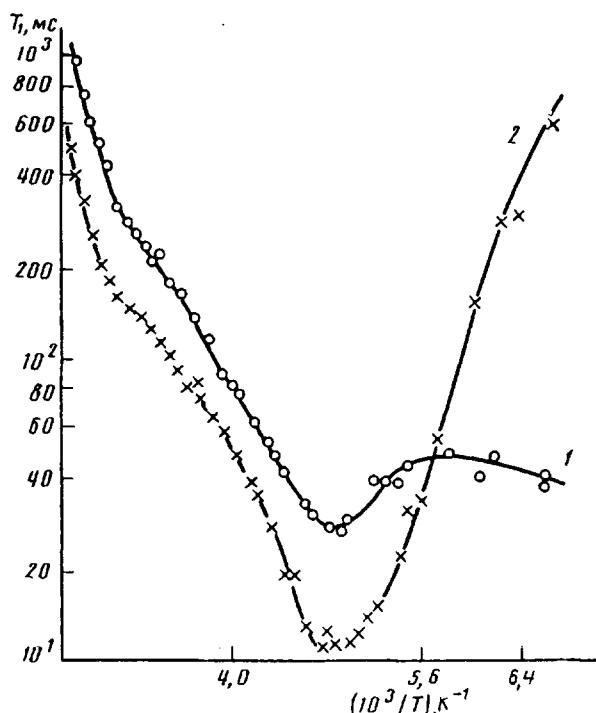


Рис. 3. Зависимость времен  $T_1$  от  $1/T$  для молекул воды (1) и ДМСО (2) в растворах агарозы с концентрацией  $w_2 = 15\%$  в смесевых растворителях 50%  $H_2O + 50\%$  ДМСО- $d_6$  и 50%  $D_2O + 50\%$  ДМСО соответственно

нитную релаксацию гораздо слабее, чем на спин-спиновую. Лишь для молекул воды вблизи  $-15^\circ$  начинается уменьшение наклона температурных зависимостей с ростом температуры. При  $-69^\circ$  наблюдается минимум для молекул как воды, так и ДМСО. Для протонов ДМСО ниже  $-100^\circ$  намечается еще один широкий минимум  $T_1$ , который, по-видимому, обусловлен вращением групп  $CH_3$ . Экспериментальные значения  $T_1$  в минимуме при  $-69^\circ$  равны 11 и 28 мс соответственно для  $H_2O$  и ДМСО, которые по порядку величины хорошо согласуются с рассчитанными по формуле Бломбергена — Парселя — Паунда: 6,4 и 33 мс. При вычислении второй момент для  $H_2O$  взят равным  $2,3 \cdot 10^{10}$  рад $^2/c^2$  [5], а для ДМСО  $4,38 \cdot 10^9$  рад $^2/c^2$  с учетом вращения групп  $CH_3$ . Удовлетворительное согласие экспериментальных и теоретических значений  $T_1$  в минимуме позволяет сделать вывод о том, что продольная магнитная релаксация растворителей определяется ядерным диполь-дипольным взаимодействием и изотропным движением молекул.

Различие между экспериментальными (1 и 2,5 мс) и теоретическими (4 и 21 мс) значениями  $T_2$  для  $H_2O$  и ДМСО при температуре минимума  $T_1$  ( $\omega t = 0,616$ ) оказывается существенным. Экспериментальные значения  $T_2$  в 4 раза меньше теоретических для  $H_2O$  и в 8 раз для ДМСО. Это различие свидетельствует о наличии дополнительного механизма уменьшения  $T_2$  молекул растворителя в гелях агарозы. Оценим вклад  $T_{2M}^{-1}$  этого механизма в спин-спиновую релаксацию по соотношению

$$T_{2S}^{-1} = T_{2T}^{-1} + T_{2M}^{-1},$$

где  $T_{2S}$  и  $T_{2T}$  — экспериментальные и теоретические времена поперечной релаксации. Подставляя приведенные выше значения  $T_{2S}$  и  $T_{2T}$  для  $H_2O$  и ДМСО, получим  $T_{2M}^{-1}(H_2O) = 750$  с $^{-1}$  и  $T_{2M}^{-1}(\text{ДМСО}) = 350$  с $^{-1}$ . Именно этот механизм, который, видимо, обусловлен диполь-дипольным взаимодействием

с малоподвижными протонами полимера, определяет скорость поперечной ЯМР молекул растворителя в гелях агарозы при низких температурах.

При нагревании образцов выше  $-15^\circ$  включается еще один механизм ускорения поперечной релаксации протонов растворителя, который становится доминирующим при температурах, близких к комнатным. На основе обсуждаемых ниже экспериментальных фактов делается предположение, что данное ускорение обусловлено обменом основной массы растворителя с молекулами растворителя, внедренными в узлы сетки геля и имеющими ограниченную поступательную подвижность, а следовательно, и короткое время  $T_2$ . Назовем эти молекулы фазой «с», а остальные фазой «а». Остановимся на некоторых фактах, характеризующих фазу «с».

1. Относительное количество молекул в фазе «с» мало ( $\sim 1-5\%$  и менее), поскольку она не проявляется при низких температурах в области медленного обмена и экспериментально наблюдается одноэкспоненциальное затухание поперечной намагниченности. Следовательно, чтобы привести к наблюдаемым эффектам, время релаксации  $T_{2c}$  этих молекул должно быть достаточно коротким.

2. Эффект обмена зависит от природы молекул растворителя; так, для  $\text{H}_2\text{O}$  время  $T_2$  в области минимума температурных зависимостей  $T_2$  в 3,6—4,5 раза короче, чем для ДМСО.

3. Время  $T_{2c}$  определяется межмолекулярным, а не внутримолекулярным диполь-дипольным взаимодействием. На это указывает сравнительно небольшое увеличение  $T_{2c}$  (в 1,3 раза) молекул воды в 15%-ном растворе агарозы с составным растворителем 50%  $\text{D}_2\text{O} + 50\%$  ДМСО- $\text{d}_6$  (рис. 1). В этом образце молекулы воды находятся преимущественно в виде  $\text{HOD}$ , поэтому внутримолекулярный вклад во второй момент этих молекул уменьшается в  $\sim (\gamma_{\text{H}}/\gamma_{\text{D}})^2$  раз, а конкретно в 35,8 раза, где  $\gamma_{\text{H}}$  и  $\gamma_{\text{D}}$  — гиromагнитные отношения для протона и дейтерия. Во столько же раз следовало бы ожидать увеличения измеряемого  $T_2$  для  $\text{HOD}$ , если бы время  $T_{2c}$  определялось внутримолекулярным диполь-дипольным взаимодействием.

Далее мы попытались описать наблюдаемые температурные зависимости времен  $T_2$  с помощью двухфазной модели [2], согласно которой измеряемое время  $T_2$  зависит от обмена между фазами и определяется выражением

$$T_2^{-1} = 0,5 \{ T_{2c}^{-1} + T_{2a}^{-1} + t_a^{-1} - t_c^{-1} - [(T_{2c}^{-1} - T_{2a}^{-1} + t_c^{-1} - t_a^{-1})^2 + 4(t_a \cdot t_c)^{-1}]^{1/2} \}, \quad (1)$$

где  $T_{2a}$  и  $T_{2c}$  — времена релаксации, а  $t_a$  и  $t_c$  — времена жизни молекул в состояниях а и с. При этом считали, что время  $T_{2a}$  подчиняется уравнению Бломбергена — Парселла — Паунда [4]

$$T_{2a}^{-1} = \frac{1}{3} \langle \Delta\omega^2 \rangle [3\tau_a + 5\tau_a/(1 + \omega^2\tau_a^2) + 2\tau_a/(1 + 4\omega^2\tau_a^2)]$$

Здесь  $\langle \Delta\omega^2 \rangle$  — второй момент,  $\omega$  — резонансная частота ( $138 \cdot 10^6$  рад/с),  $\tau_a$  — время корреляции молекул в фазе а. Температурная зависимость  $\tau_a$  задавалась уравнением Аррениуса

$$\tau_a = \tau_{0a} \exp(E_a/RT)$$

Численные значения энергии активации  $E_a = 18 \pm 2$  кДж/моль и предэкспоненциального множителя  $\tau_{0a} = (1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-13}$  с оценены из наклона температурных зависимостей  $T_1$  и значения  $\tau_a = 4,46 \cdot 10^{-9}$  с в минимуме

Значения параметров трехфазной модели

Растворитель	$w_2, \%$	$E_a$	$E_b$	$E_c$	$P_1$	$P_2$
		кДж/моль				
$H_2O + DMSO-d_6$	4,8	18			860	165
	8	19	29	42	820	105
	15,3	20			490	55
$D_2O + DMSO$	5,1	18			345	620
	8,9	19	29	42	200	275
	15	20			120	136

$T_1$ . Время  $t_c$  жизни молекул в узлах сетки определяется локальной динамикой макроцепей с временем корреляции  $\tau_n$ , т. е.

$$t_c = \tau_n = \tau_{0n} \exp(E_c/RT) \quad (2)$$

Энергия активации  $E_c$  локальной подвижности макромолекул в узлах сетки геля оценена из небольшого сдвига максимума  $T_2$  по температуре с изменением концентрации  $w_2$  (рис. 1), полагая, что  $T_{2n}$  в максимуме становится сравнимым с временем жизни  $t_a$  в фазе а ( $T_{2n} \sim t_a$ ). Это время  $t_a$  в конечном итоге пропорционально времени жизни  $t_c$  молекул растворителя в узлах сетки геля и обратно пропорционально числу таких мест, т. е. концентрации полимера  $w_2$ . Таким образом, можно записать  $T_{2n} \sim -t_a \sim t_c/w_2$ . Если считать, что энергия  $E_c$  не зависит от  $w_2$ , то значения  $T_{2n}'$  и  $T_{2n}''$  при двух концентрациях  $w_2'$  и  $w_2''$  и температурах  $T'$  и  $T''$  связаны соотношением

$$\frac{T_{2n}'}{T_{2n}''} = \frac{t_c}{w_2'} \cdot \frac{w_2''}{t_c''} = \frac{w_2''}{w_2'} \exp \left[ \frac{E_c}{R} \left( \frac{1}{T'} - \frac{1}{T''} \right) \right]$$

При изменении концентрации  $w_2$  от 4,8 до 15% сдвиг максимума  $T_2$  по температуре происходит на 3—4 К. Из вычислений для трех концентраций получено среднее значение  $E_c = 37 \pm 4$  кДж/моль. Значение множителя  $\tau_{0n} = 2,35 \cdot 10^{-12}$  с получено из уравнения (2) подстановкой в него  $E_c = 37$  кДж/моль и температуры 313 К, при которой начинается разрушение сетки геля и время  $\tau_n$  становится сравнимым с временем поперечной ЯМР агарозы  $T_{2n} = 8$  мкс [1].

Время  $T_{2c}$  в этой модели предполагалось не зависящим от температуры. Если допустить высокую вращательную подвижность молекул воды в фазе с, то время  $T_{2c}$  будет определяться в этом случае неусредненным дипольным взаимодействием с неподвижными протонами полимера и его можно оценить по формуле [6]

$$T_{2c} \approx R^3 / \gamma_H \mu, \quad (3)$$

где  $\mu$  — магнитный момент протона,  $R$  — расстояние между протоном полимера и центром тяжести вращающейся молекулы растворителя. Минимально возможные значения  $R$  для молекул воды и ДМСО соответственно равны 2,8 и 4,16 Å. Подставляя их в формулу (3), получим значения для  $T_{2c}$ , равные 58 и 190 мкс. Отношение времен жизни  $P = t_a/t_c$  является подгночным параметром.

Проведенные расчеты, аналогичные выполненным в работе [7], здесь не приводятся; они показали, что такая двухфазная модель даже качественно не описывает экспериментальные температурные зависимости. Во-первых,

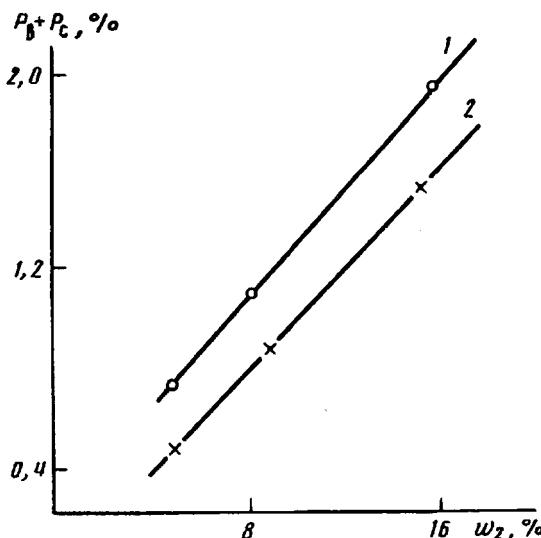


Рис. 4. Концентрационные зависимости расчетных значений населенностей  $P_b + P_c$  для молекул воды (1) и ДМСО (2) в растворах агарозы

наблюдается более заметный сдвиг положения максимума с ростом  $w_2$  (уменьшением  $P$ ) на рассчитанных температурных зависимостях и, во-вторых, в области медленного обмена при температурах ниже температур максимума эти зависимости совпадают.

Лучшее согласие с экспериментом достигается для трехфазной модели, в которой введена еще одна фаза в с временем  $T_{2a} = T_{2c}$ , но с другими параметрами  $E_b$  и  $\tau_{0b} = 5 \cdot 10^{-13}$  уравнения Аррениуса для времени жизни в фазе  $b$ . В этой модели предполагается, что фаза  $a$  вначале обменивается с фазой  $b$ , а затем происходит обмен с фазой  $c$ . Отношение времен жизни в фазах задавалось параметрами  $P_1 = t_a/t_b$  и  $P_2 = (t_a + t_b)/t_c$ .

На рис. 1 и 2 приведены температурные зависимости, рассчитанные с помощью трехфазной модели. Численные значения параметров  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $E_a$ ,  $E_b$  и  $E_c$  подбирали до наилучшего согласия расчетных зависимостей с экспериментальными в области промежуточного обмена, полученные величины собраны в таблице.

Используя расчетные значения  $P_1$  и  $P_2$ , на рис. 4 построен график зависимости суммы населенностей  $P_b + P_c$  быстрорелаксирующих молекул растворителя в процентах от концентрации полимера. Полученные зависимости линейны, а количество быстрорелаксирующей фазы в гелях с составным растворителем 50% ДМСО + 50%  $D_2O$  меньше, чем с 50%  $H_2O + 50\%$  ДМСО- $d_6$ , свидетельствуя о том, что в первом случае образуются более слабые студни при одной и той же концентрации полимера. Это согласуется с температурой плавления гелей, определенной как по температуре просветления гелей 47 и 54°, так и методом ЯМР по температуре резкого увеличения времени  $T_2$ : 21 и 40°, соответственно для образцов с  $w_2 = 5,1\%$  в ДМСО +  $D_2O$  с  $w_2 = 4,8\%$  в  $H_2O + \text{ДМСО-}d_6$ .

Остановимся на возможной природе промежуточной фазы  $b$ . В качестве фазы  $b$  могут рассматриваться молекулы растворителя, непосредственно контактирующие с макромолекулами в междоузлиях с образованием водородных связей. Эти молекулы, которые принято иногда называть связанными, обладают меньшей кинетической подвижностью, чем молекулы фазы  $a$ , но большей, чем молекулы растворителя, внедренные в узлы сетки геля.

Последовательность обмена между фазами определяется значениями энергий активации  $E_a$  и  $E_c$ . Поскольку  $E_a < E_c$ , с ростом температуры вначале активируется обмен фазы а с в, а затем уже с фазой с.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пименов Г. Г., Чернов Р. Н., Калегина Н. А.///Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 6. С. 475.
2. Zimmerman J. P., Brittin W. E.///J. Phys. Chem. 1957. V. 61. № 7. P. 1828.
3. Goldman M., Shen L.///Phys. Rev. 1966. V. 144. № 1. P. 321.
4. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М., 1963. Гл. 8. 551 с.
5. Манк В. В., Лебовка Н. И. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса воды в гетерогенных системах. Киев, 1988. 182 с.
6. Andrew E. R., Eades R. G.///Proc. Roy. Soc. A. 1953. V. 216. P. 398.
7. Пименов Г. Г., Маклаков А. И., Орешников В. М., Михелева Н. В., Марченко Г. Н., Кузнецов Ю. А., Капитонова Н. А.///Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 7. С. 1516.

Казанский государственный университет  
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию  
01.03.92

G. G. Pimenov, N. V. Tyurina, E. Sh. Golyakova

#### FEATURES OF MAGNETIC PROTON RELAXATION OF SOLVENT MOLECULES IN AGAROSE GELS

##### Summary

The anomalous temperature dependences of the lateral NMR-relaxation time  $T_2$  of solvent molecules water and DMSO in agarose gels have been obtained being qualitatively explained in the framework of the three-phase model with the molecular exchange between phases. Acceleration of the lateral magnetic relaxation of solvent molecules in agarose gels is explained by the presence of few fast-relaxing molecules incorporated into the network points of a gel. The values of the activation energy of molecular exchange and of the content of molecules with short  $T_2$  time are numerically evaluated.