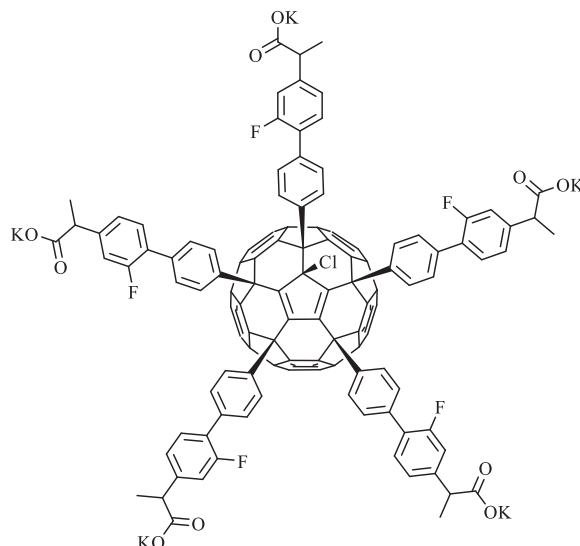


Целью работы является изучение самоорганизации производного фуллерена с присоединёнными остатками флурбипрофена (рис. 1) в водных растворах методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ЯМР ИГМП).



Измерения проводились на импульсном спектрометре ЯМР с фурье-преобразованием Bruker AvanceIII-400 WB, оснащенном датчиком импульсного градиента магнитного поля, максимальная величина импульсного градиента составляла 30 Тл/м. Измерения коэффициентов самодиффузии (КСД) проводили на ядрах ^1H на частоте 400.22 МГц и ^{19}F на частоте 376.5 МГц. Для измерения КСД использовали импульсную последовательность «стимулированное эхо».

Были получены диффузионные затухания (ДЗ) молекул соединения в водных растворах. ДЗ носят тождественный вид независимо от концентрации раствора. На рис. 2 представлены диффузионные затухания на ядрах ^1H и ^{19}F при различных временах диффузии t_d молекул соединения в водном растворе.

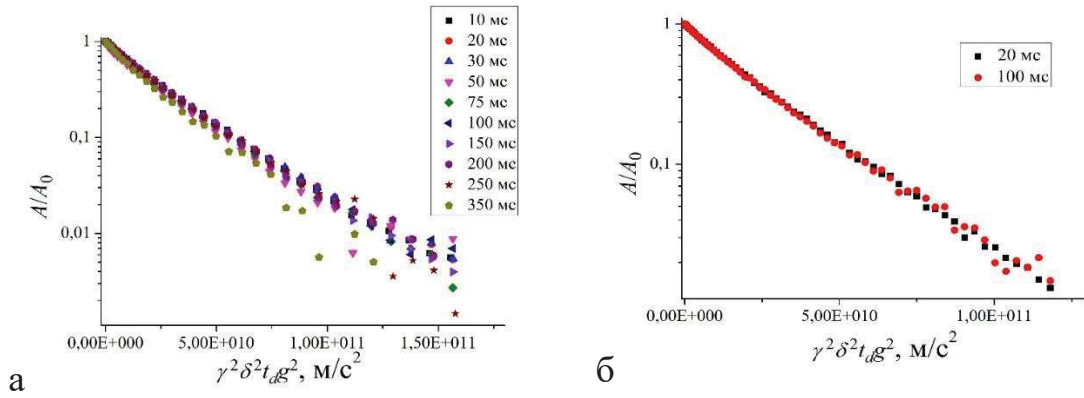


Рисунок 2 - Диффузионные затухания молекул соединения при различных временах диффузии t_d : а – на ядрах ^1H ; б – на ядрах ^{19}F . Значения t_d указаны во вставке. Концентрация раствора 50 мг/мл

Во всем диапазоне концентраций ДЗ носят сложный характер и описываются суммой двух экспоненциальных компонент в соответствии с [1]:

$$A(g) = \frac{A(2\tau, \tau_1, g)}{A(2\tau, \tau_1, 0)} = \sum_{i=1}^m p'_i \exp(-\gamma^2 g^2 \delta^2 t_d D_{si}) \quad (1)$$

где m – число фаз в системе, D_{si} – коэффициент самодиффузии в i -ой фазе, γ – гиромагнитное отношение, Δ – интервал между импульсами градиентов магнитного поля, δ – длительность градиентного импульса, g – амплитуда импульса градиента магнитного поля, $t_d = \Delta - \delta/3$ – время диффузии.

$$p'_i = p_i \exp\left(-\frac{2\tau}{T_{2i}} - \frac{\tau_1}{T_{1i}}\right) / \sum_{i=1}^m p_i \exp\left(-\frac{2\tau}{T_{2i}} - \frac{\tau_1}{T_{1i}}\right),$$

$$\sum_{i=1}^m p_i = 1$$

где p_i – относительное количество ядер молекул, характеризующихся КСД D_{si} (населенности в i -ой фазе); T_{1i} – время спин-решеточной релаксации, T_{2i} – время спин-спиновой релаксации в i -ой фазе. Для больших времен T_1 и T_2 как правило $p_i \approx p'_i$.

Анализ полученных ДЗ показал, что значения коэффициентов самодиффузии D_{s1} и D_{s2} от времени диффузии t_d не зависят. Это говорит о том, что в растворе присутствуют два типа стабильных частиц, образованных молекулами соединения. Однако, с ростом концентрации раствора наблюдается уменьшение КСД D_{s1} и D_{s2} . Данная тенденция прослеживается как для КСД, измеренных на ядрах ^1H , так и для КСД на ядрах ^{19}F .

В рамках модели Стокса-Эйнштейна были рассчитаны размеры частиц, образованных молекулами соединения в растворах [2] (таблица 1):

$$D = \frac{k \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_H} \quad (2)$$

где k – постоянная Больцмана $1,3806 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; T – температура в Кельвинах; η – вязкость растворителя при температуре T ; r_H – гидродинамический радиус частицы.

Таблица 1 – Размеры частиц соединения при различных концентрациях растворов

C, мг/мл	¹ H		¹⁹ F	
	d_{H1} , нм	d_{H2} , нм	d_{F1} , нм	d_{F2} , нм
6	7.6±0.4	0.8±0.1	7.6±0.4	1.0±0.1
8	7.6±0.4	1.0±0.1	7.8±0.4	1.0±0.1
12	7.4±0.4	1.1±0.1	8.2±0.4	1.1±0.1
16	7.6±0.4	1.1±0.1	8.0±0.4	1.1±0.1
24	8.0±0.4	1.3±0.1	8.4±0.4	1.6±0.1
30	7.9±0.4	1.5±0.1	8.8±0.4	1.9±0.1
50	9.8±0.4	2.4±0.1	10.6±0.4	2.4±0.1

Размеры частиц, образованных молекулами соединения в водных растворах, совпадают в пределах погрешности измерения для ядер ¹H и ¹⁹F. Относительная доля ассоциатов p_1 соединения в водных растворах, характеризующихся коэффициентом самодиффузии D_{s1} на ядрах ¹H, возрастает от 0.67 до 0.80 с увеличением концентрации C от 6 до 50 мг/мл. Значения данного параметра, измеренные на ядрах ¹⁹F, возрастают от 0.69 до 0.83 с ростом концентрации раствора. Размеры ассоциатов в этом концентрационном диапазоне возрастают от 7.6-7.8 нм до 9.8-10.6 нм (таблица 1).

ЛИТЕРАТУРА

1. Маклаков, А.И. Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров / А.И. Маклаков, В.Д. Скирда, Н.Ф. Фаткуллин. – Казань: Издательство Казанского Университета, 1987. – 225 с.
2. Chernyak, A.V. Supramolecular Self-Organization of Fullerene Derivatives in Solutions Studied by Pulsed Field Gradient NMR Technique / A.V. Chernyak, I.A. Avilova, E.A. Khakina, A.V. Mumyatov, V.A. Zhabrodin, P.A. Troshin, V.I. Volkov // Appl. Magn. Reson. – 2016. – 47. – pp. 859–868.