

Министерство образования и науки Российской Федерации
КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

КАФЕДРА КВАНТОВОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ И РАДИОСПЕКТРОСКОПИИ

Направление: 010800.62 – Радиофизика

КУРСОВАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

**Динамический ЯМР в анализе структуры и
динамики никель фосфанид гидридного комплекса
[NiH{P(SMes)(H)}(dtbpe)]**

Работа завершена:

"__" _____ 2015 г. _____

(С. А. Кондрашова)

Работа допущена к защите:

Научный руководитель

д.х.н., зав. лаб. радиоспектроскопии

ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН

"__" _____ 2015 г. _____

(Ш. К. Латыпов)

Заведующий кафедрой

д.ф.-м.н., профессор

"__" _____ 2015 г. _____

(М.С. Тагиров)

Казань – 2015

Содержание

Введение	3
1 Спектроскопия ЯМР высокого разрешения в исследовании внутримолекулярной динамики	4
1.1 Введение	4
1.2 Форма линии ЯМР. Уравнение Блоха и его модификация для случая обмен	4
1.3 Кинетические параметры обменного процесса и метод их определения из спектров ЯМР.....	10
2 Результаты и обсуждения	12
2.1 Исследование структуры и динамики	12
2.2 Расчет кинетических параметров.....	15
2.3 Вывод	17
3 Детали эксперимента	18
Заключение.....	19
Литература	20

Введение

Металлоорганические соединения являются чрезвычайно важными и востребованными системами, так как во многих случаях проявляют каталитическую активность. Так катализаторы на их основе используются в топливных элементах, также металлокомплексы присутствуют в активных центрах биологически активных систем (гемоглобин, хлорофилл, большинство ферментов и т.д.).

Для рационального дизайна катализаторов и изучения процесса метаболизма, происходящего с участием металлокомплексов, необходимо знать их структуру, в том числе и трехмерную. Особенно важны такие данные в растворах, т.е. в среде, в которой происходит большинство важнейших биологических и химических процессов. В этом отношении одним из наиболее мощных и информативных методов исследования структуры и внутримолекулярной динамики является ЯМР высокого разрешения. Современные корреляционные эксперименты позволяют установить структуру практически напрямую, а анализ формы линии открывает путь к оценке кинетических параметров процессов.

Целью данной работы с одной стороны является знакомство с ЯМР спектроскопией высокого разрешения и освоение ряда современных методик ЯМР, с другой стороны — исследование структуры и динамики никель фосфанид гидридного комплекса $[\text{NiH}\{\text{P}(\text{SMes})(\text{H})\}(\text{dtbpe})]$.

Для достижения данных целей были поставлены следующие задачи:

- изучить основы явления ЯМР высокого разрешения в жидкости;
- изучить теорию (классическую) формы линии ЯМР в условиях обмена;
- изучить структуру и динамику исследуемого вещества методами ЯМР высокого разрешения;
- оценить кинетические параметры обменного процесса в системе.

1 Спектроскопия ЯМР высокого разрешения в исследовании внутримолекулярной динамики

1.1 Введение

Если магнитное ядро в результате внутримолекулярного процесса (обмена) переходит из одного положения в другое, то оно может подвергаться действию разных эффективных магнитных полей в этих положениях и, следовательно, иметь разные химические сдвиги (ХС). Это означает, что в ансамбле молекул, где скорость обмена мала, а время нахождения ядра в каждом положении велико по сравнению с величиной, обратной разности ХС, будут наблюдаться два разных сигнала ЯМР. Если при повышении температуры скорость обмена увеличивается, то, в конечном счете, будет виден только один резонансный сигнал, занимающий промежуточное положение по отношению к двум первоначально разделенным сигналам. В этом предельном случае обменивающееся ядро будет испытывать действие эффективного поля, которое является взвешенным средним полей, действующих на ядро в каждом из его положений в молекуле. При промежуточных скоростях, когда сигналы частично сливаются, анализируя изменение формы линии, можно получить константы скорости и энергию активации процесса [1].

Чтобы установить количественную связь между формой линии спектра ЯМР, с одной стороны, и механизмом и кинетикой процессов, с другой, надо найти соотношение между временами жизни протонов в различных положениях и формой линии сигнала ЯМР. Это можно сделать на основе уравнения Блоха, которое описывает форму резонансного сигнала как функцию текущей частоты и времени поперечной релаксации [2].

1.2 Форма линии ЯМР. Уравнение Блоха и его модификация для случая обмен

Согласно классической теории, поведение магнитного момента M в магнитном поле B описывается уравнением

$$\frac{dM}{dt} = \gamma[M \times B] \quad (1)$$

В экспериментах по ЯМР поле B складывается из статического поля B_0 и вращающегося поля B_1 . Поле B_0 направлено вдоль z -оси декартовой системы координат, а поле B_1 вращается с частотой ω по часовой стрелке в плоскости x, y . Таким образом, компоненты поля B имеют вид

$$B_x = B_1 \cos \omega t; \quad B_y = -B_1 \sin \omega t; \quad B_z = B_0$$

и координатное представление векторного произведения уравнения (1) приводит к следующим уравнениям:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma(M_y B_0 + M_z B_1 \sin \omega t) \quad (2a)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma(M_z B_1 \cos \omega t - M_x B_0) \quad (2б)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma(-M_x B_1 \sin \omega t - M_y B_1 \cos \omega t) \quad (2в)$$

Для анализа временной зависимости намагниченности мы, кроме того, должны рассмотреть релаксационные эффекты. Эти эффекты были введены Блохом феноменологически в уравнения (2). Время релаксации T_2 характеризует поперечную намагниченность в плоскости x, y , в то время как изменение продольной намагниченности вдоль оси z определяется временем T_2 . Таким образом, в окончательной форме уравнения Блоха примут вид

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma(M_y B_0 + M_z B_1 \sin \omega t) - \frac{M_x}{T_2} \quad (3a)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma(M_z B_1 \cos \omega t - M_x B_0) - \frac{M_y}{T_2} \quad (3б)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma(-M_x B_1 \sin \omega t - M_y B_1 \cos \omega t) - \frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (3B)$$

Введем вращающуюся систему координат C' , в которой поле B_1 неподвижно; при этом

$$M_x = M_{y'} \cos \omega t - M_{x'} \sin \omega t; \quad M_y = -M_{y'} \sin \omega t - M_{x'} \cos \omega t;$$

Во вращающейся системе координат уравнения Блоха упрощаются:

$$\frac{dM_x}{dt} = -(\omega_0 - \omega)M_{y'} - \frac{M_{x'}}{T_2} \quad (4a)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = (\omega_0 - \omega)M_{x'} - \gamma B_1 M_z - \frac{M_{y'}}{T_2} \quad (4б)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma B_1 M_{y'} - \frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (4B)$$

Здесь M_0 – равновесная намагниченность, которая характеризует состояние ядер в поле B_0 в начале эксперимента.

В условиях адиабатически медленного прохождения через резонанс путем развертки частоты ω или поля B_0 (т. е. лармовой частоты ω_0) временная зависимость компонент M_z , $M_{x'}$ и $M_{y'}$ может быть исключена. Тогда уравнения (4) имеют следующие решения:

$$M_{x'} = M_0 \frac{\gamma B_1 T_2^2 (\omega_0 - \omega)}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} \quad (5a)$$

$$M_{y'} = -M_0 \frac{\gamma B_1 T_2}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} \quad (5б)$$

$$M_z = M_0 \frac{1+T_2^2(\omega_0-\omega)^2}{1+T_2^2(\omega_0-\omega)^2+\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} \quad (5B)$$

Из уравнений (5) можно получить форму сигнала поглощения (Рисунок 1.1).

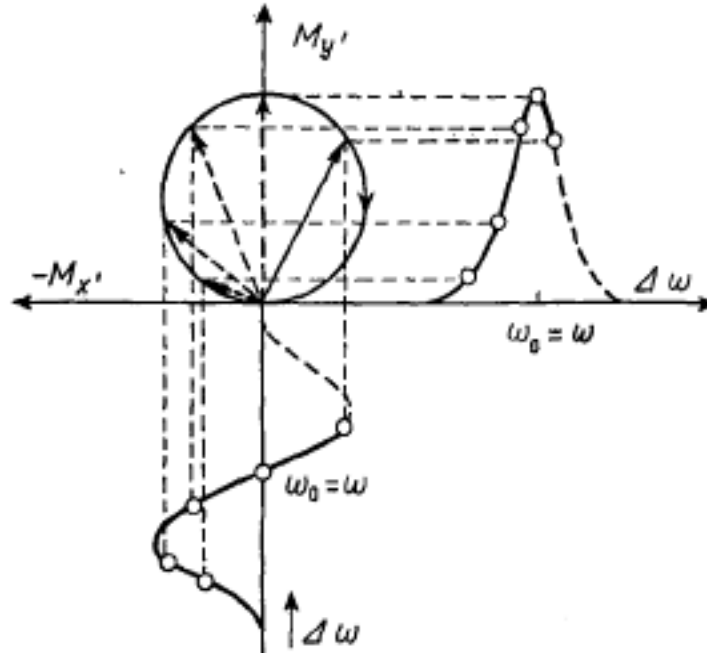


Рисунок 1.1 — Поперечная намагниченность $M_{x'y'}$ во вращающейся системе координат как функция разности $\Delta\omega = \omega_0 - \omega$ и разложение вектора $M_{x'y'}$ на его компоненты $M_{y'}$ и $M_{x'}$.

Обратный переход в лабораторную систему координат дает следующие выражения для M_x и M_y :

$$M_x = \frac{1}{2} M_0 \gamma T_2 \frac{T_2(\omega_0 - \omega) 2B_1 \cos \omega t + 2B_1 \sin \omega t}{1 + T_2^2(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} \quad (6a)$$

$$M_y = \frac{1}{2} M_0 \gamma T_2 \frac{2B_1 \cos \omega t - T_2(\omega_0 - \omega) 2B_1 \sin \omega t}{1 + T_2^2(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} \quad (6b)$$

Если два или несколько ядер в результате быстрого обмена периодически изменяют свое химическое окружение и свои резонансные частоты, то уравнения

Блоха, описывающие форму сигнала поглощения, должны быть модифицированы. Наиболее просто это сделать путем объединения уравнений (4а) и (4б) и введения комплексной x , y - намагниченности G :

$$G = M_{x'} + iM_{y'} \quad (7)$$

Если предположить, что $M_z \cong M_0$ (что реалистично для слабых полей B_I), то получим

$$\frac{dG}{dt} = i(\omega_0 - \omega)G - i\gamma B_1 M_0 - \frac{G}{T_2} \quad (8а)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma B_1 M_{y'} - \frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (8б)$$

В отсутствие обмена для положений А и В с резонансными частотами ω_A и ω_B выполняются уравнения

$$\frac{dG_A}{dt} + \alpha_A G_A = -i\gamma B_1 M_{0A} \quad (9а)$$

$$\frac{dG_B}{dt} + \alpha_B G_B = i\gamma B_1 M_{0B} \quad (9б)$$

Где $\alpha_A = \frac{1}{T_{2A}} - i(\omega_A - \omega)$ и $\alpha_B = \frac{1}{T_{2B}} - i(\omega_B - \omega)$.

При установлении химического равновесия x , y - намагниченность переносится от А к В и обратно. Если пренебречь ядерной прецессией за время перехода от А к В и от В к А, то уравнение (9) может быть дополнено следующим образом:

$$\frac{dG_A}{dt} + \alpha_A G_A = -i\gamma B_1 M_{0A} + \frac{G_B}{\tau_B} - \frac{G_A}{\tau_A} \quad (10a)$$

$$\frac{dG_B}{dt} + \alpha_B G_B = -i\gamma B_1 M_{0B} + \frac{G_A}{\tau_A} - \frac{G_B}{\tau_B} \quad (10б)$$

В данном случае величина $\frac{1}{\tau_A} = k_A$ и $\frac{1}{\tau_B} = k_B$ соответствует вероятностям (скоростям) перехода от А к В и от В к А, а τ_A и τ_B есть время жизни ядра в положениях А и В соответственно.

Для адиабатического прохождения через резонанс также выполняются условия стационарности, т. е. $dG_A/dt = dG_B/dt = 0$. Для $M_{0A} = p_A M_0$ и $M_{0B} = p_B M_0$, где p_A и p_B – соответствующие мольные доли; таким образом, получим

$$G = G_A + G_B = -i\gamma B_1 M_0 \frac{\tau_A + \tau_B + \tau_A \tau_B (\alpha_A p_B + \alpha_B p_A)}{(1 + \alpha_A p_A)(1 + \alpha_B p_B) - 1} \quad (11)$$

Это уравнение содержит действительную и мнимую части x , y - намагниченности. Для расчета сигнала поглощения, который, согласно уравнению (7), соответствует мнимой составляющей, необходимо разделить обе части. Спектры поглощения, рассчитанные по формуле (11) для разных времен жизни в индивидуальных состояниях показаны на рисунке 1.2 [2].

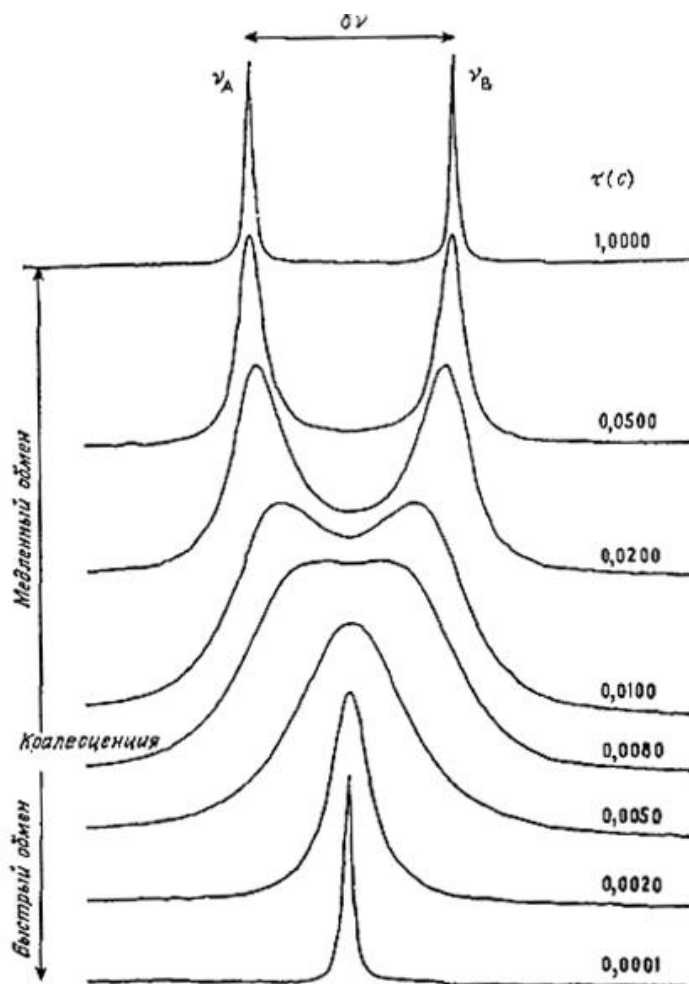


Рисунок 1.2 — Теоретические спектры ЯМР как функция параметра τ .

Можно выделить следующие характерные области обмена:

- область медленного обмена при $\tau \gg \frac{1}{\nu_A - \nu_B}$;
- коалесценция при $\tau \sim \frac{1}{\nu_A - \nu_B}$;
- область быстрого обмена при $\tau \ll \frac{1}{\nu_A - \nu_B}$.

1.3 Кинетические параметры обменного процесса и метод их определения из спектров ЯМР

Скорость обменного процесса зависит от температуры, а значит и время жизни, как следует из уравнения $k = 1/\tau$, также зависит от температуры. Следовательно,

набор спектров, аналогичный приведенному на рисунке 1.2, можно получить, варьируя температуру образца.

Зависимость константы скорости от температуры описывается уравнением Эйринга:

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad (12)$$

Где χ – трансмиссионный коэффициент, учитывающий вероятность того, что система, достигая переходного состояния, перейдет в альтернативную форму; k_B – постоянная Больцмана; ΔG^\ddagger – свободная энергия активации:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (13)$$

ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger – энтальпия и энтропия активации.

Таким образом, зная k при различных температурах, построив график по формуле (12) и используя формулу (13), можно оценить все три кинетических параметра перехода из одного состояния в другое [3].

2 Результаты и обсуждения

2.1 Исследование структуры и динамики

В рамках проекта по получению новых каталитических систем сотрудниками ИОФХ им. Арбузова был получен никель фосфанид гидридный комплекс $[\text{NiH}\{\text{P}(\text{SMes})(\text{H})\}(\text{dtbpe})]$ (Рисунок 2.1). Нашей задачей было установление его структуры методами

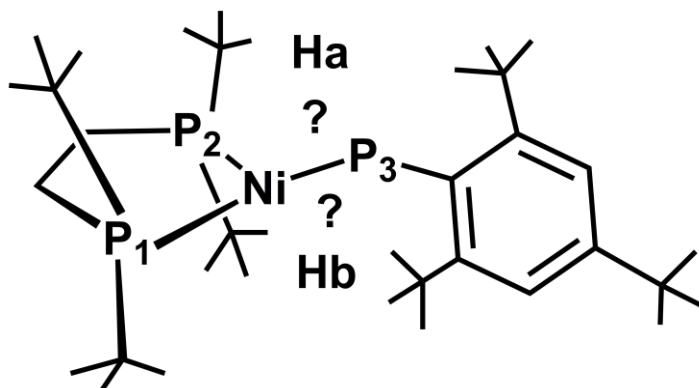


Рисунок 2.1 — Структура $[\text{NiH}\{\text{P}(\text{SMes})(\text{H})\}(\text{dtbpe})]$.

Факт образования комплекса был подтвержден с помощью 2D корреляционных экспериментов ^{31}P - ^{31}P COSY и ^1H - ^{31}P HMBSC. Однако, не ясным оставался вопрос – где локализованы два протона или, другими словами – в какой таутомерной форме реализовалось в растворе наше соединение.

В принципе, данный комплекс мог реализовываться в виде трех изомеров (Рисунок 2.2).

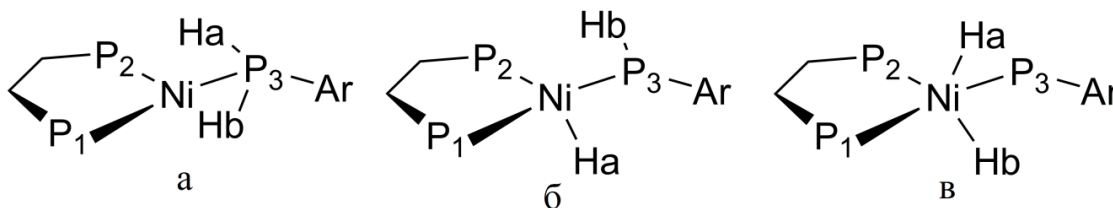


Рисунок 2.2 — Схематичное изображение возможных изомеров $[\text{NiH}\{\text{P}(\text{SMes})(\text{H})\}(\text{dtbpe})]$.

Для установления структуры в растворе были получены ^1H и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ спектры (рис 2.3 г, а) при комнатной температуре. Ядра P_1 и P_2 находятся в одинаковом магнитном окружении вследствие и поэтому дают один сигнал в спектре фосфора в виде дублета с химическим сдвигом (ХС) 90.4 м.д. А ядро P_3 дает сигнал в виде триплета с ХС -49.0 м.д. Константа спин-спинового взаимодействия (КССВ) между ними равна $^2J_{PP} = 39 \text{ Гц}$. Наличие данной константы также подтверждает факт присоединения двух фрагментов молекулы, так как ССВ передается по электронной оболочке, то есть по химической связи в молекуле. В спектре фосфора без развязки от протонов ^{31}P (Рисунок 2.3 а) сигнал от ядра P_3 превратился в триплет триплетов, что означает наличие двух связанных с ним протонов. Однако, значение КССВ между фосфором и протоном значительно (в разы) меньше ($^1J_{HP} = 92 \text{ Гц}$) характерных КССВ через одну связь.

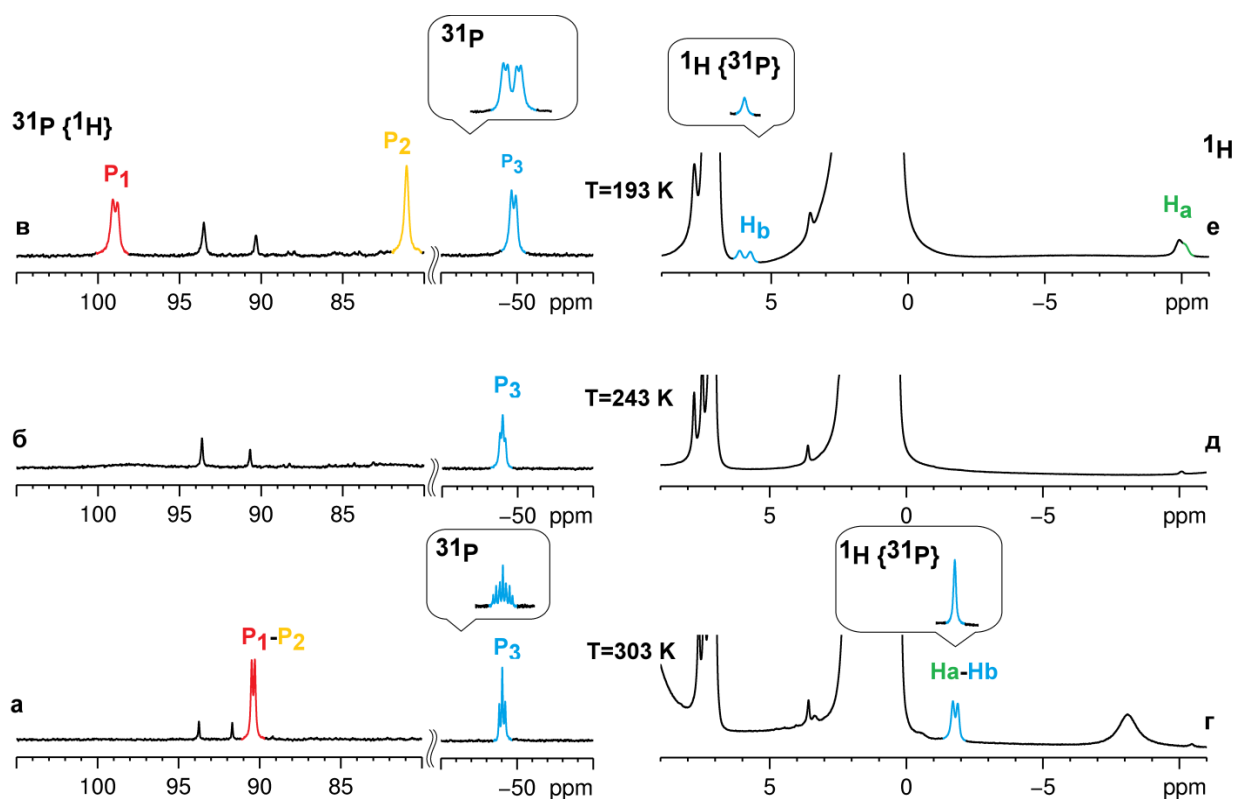


Рисунок 2.3 — Спектры ^1H и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ при 303 К (а, г), при 243 К (б, д) и при 193 К (в, е).

В протонном спектре же (Рисунок 2.3г) имеется сильно уширенный сигнал в виде дублета с ХС -1.8 м. д. В протонном спектре с развязкой от фосфора этот сигнал становится синглетом. Что говорит о связи данного протона с ядром фосфора.

На первый взгляд эти эксперименты подтверждают структуру, приведенную на рисунке 2.2а. Однако, некоторые детали вызывают сомнения: уширение линий в спектрах протона и фосфора, а также значение КССВ несколько меньше ожидаемого для аналогичных комплексов [4]. Исходя из этого, было сделано предположение о том, что в данной системе имеет место внутримолекулярный обмен со скоростью большей, чем временная шкала метода ЯМР. Это приводит к усреднению сигналов в ЯМР спектрах, полученных при температуре 303 К.

Для подтверждения этого предположения были проведены эксперименты ЯМР с вариацией температуры. Так как при более низких температурах обменный процесс должен замедлиться, то это может отразиться на форме сигналов в ЯМР спектрах.

Действительно, при понижении температуры происходит изменение как протонных, так и фосфорных спектров (Рисунок 2.3 б-в, д-е).

В ^{31}P спектре при понижении температуры сигнал от P_1 и P_2 начинает уширяться. В диапазоне температур от 253 до 233 К наблюдается коалесценция. При температуре $T=193$ К наблюдается сигнал в виде синглета для P_2 с ХС 81.0 м.д. и дублета для P_1 с ХС 98.9 м.д. ($^2J_{PP} = 59 \text{ Гц}$). Бывший триплетом сигнал от P_3 при низкой температуре становится дублетом с ХС -49.8 м. д. ($^2J_{PP} = 58 \text{ Гц}$). Это говорит о ССВ между ядрами P_1 и P_3 .

В ^1H спектре также происходят изменения. Сигнал с ХС -1.8 м. д. уширется при понижении температуры и в области медленного обмена разделяется на два сигнала: H_a с ХС -10.1 м. д. и H_b с ХС 5.9 м. д. ($^1J_{HP} = 198 \text{ Гц}$). На спектре с развязкой от фосфора дублет H_b становится синглетом. Что говорит о наличии ССВ с атомом фосфора P_3 . Величина константы в данном случае характерна для типичных значений КССВ через 1 связь. Значит, данный атом напрямую связан с фосфором.

Таким образом, можно сделать вывод, что структура комплекса $[\text{NiH}\{\text{P}(\text{SMes})(\text{H})\}(\text{dtbpe})]$ в растворе соответствует представленной на рисунке 2.1б. Наблюдаемое изменение формы линий с температурой связано с наличием следующих процессов: во-первых, вращением P-Ar фрагмента, во-вторых, обменом протонов H-P и H-Ni и изменением угла P₃-Ni-P. Иными словами, в растворе происходит обмен между двумя симметричными изомерами (Рисунок 2.4). С точки зрения ЯМР эти изомеры эквивалентны, однако атомы P₁ и P₂ и атомы H_a и H_b изменяют свое магнитное окружение. Во временной шкале ЯМР при комнатной температуре это приводит к усреднению таких параметров как химический сдвиг и КССВ.

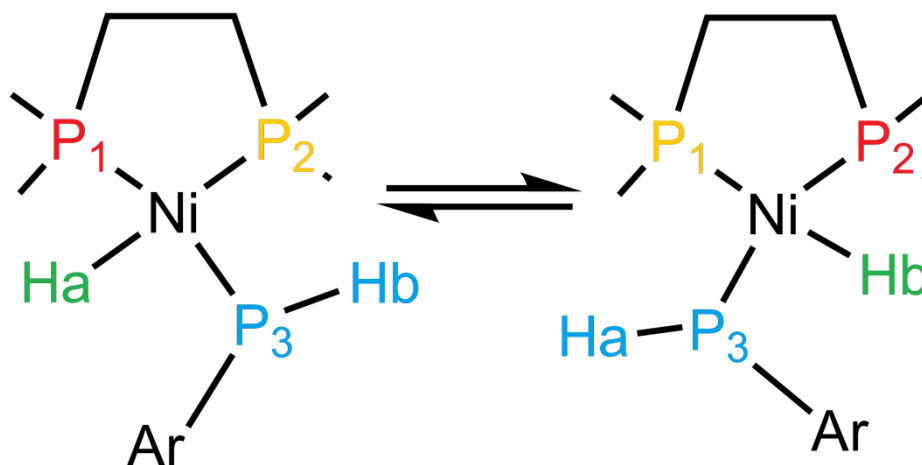


Рисунок 2.4 — Симметричные изомеры, между которыми происходит обмен.

2.2 Расчет кинетических параметров

Следующим шагом является анализ скорости обмена между симметричными изомерами и нахождение кинетических параметров обменного процесса. Это можно сделать с помощью анализа формы линии. Анализ формы линии заключается в варьировании параметров теоретического спектра и сравнении его с экспериментальным спектром до максимального согласия. В нашем случае задавались такие параметры линии, как ХС, КССВ, ширина линии и варьировалась константа

скорости обмена. Полученные теоретические спектры и константы скорости обмена представлены на рисунке 2.5, а на рисунке 2.6 зависимость константы скорости от температуры.

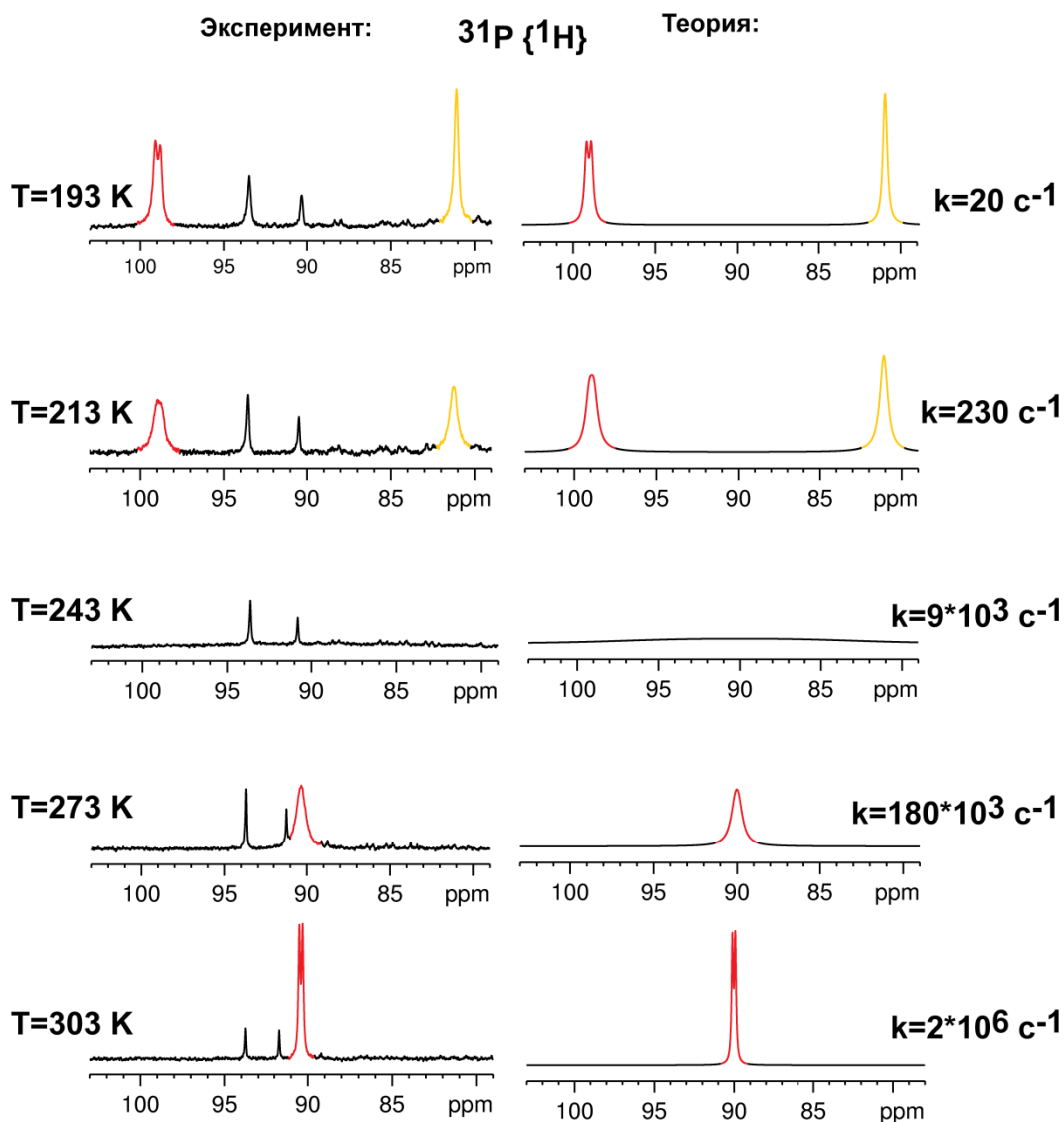


Рисунок 2.5 — Экспериментальные и теоретические $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ спектры.

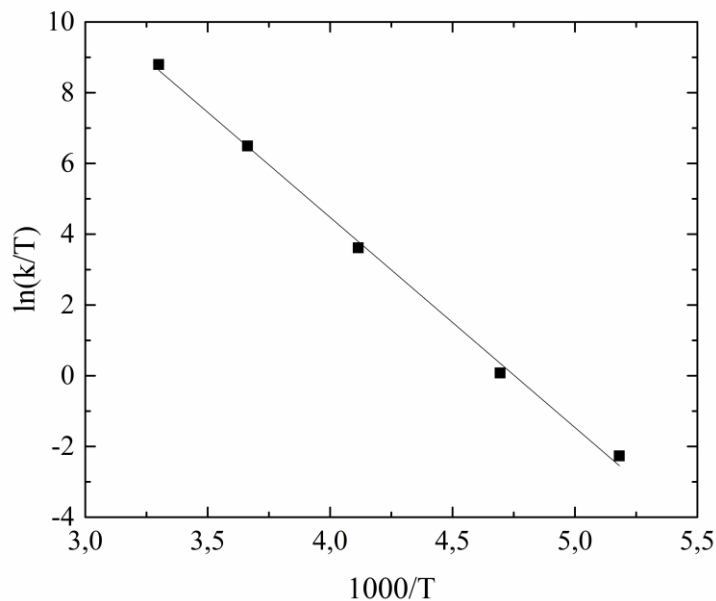


Рисунок 2.6 — График зависимости $\ln(k/T)$ от $1/T$.

Далее, используя полученный график и уравнения (12) и (13), можно оценить кинетические параметры:

$$\Delta H^\ddagger = 49,4 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

$$\Delta S^\ddagger = 37,2 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

$$\Delta G^\ddagger(243 \text{ K}) = 40,3 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

2.3 Вывод

Полученный комплекс реализуется в виде изомера, представленного на рисунке 2.1 в. При этом в растворе происходит обмен между двумя симметричными изомерами (Рисунок 2.4). Свободная энергия активации (при 243 К) равна: $\Delta G^\ddagger = 40,3 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$.

3 Детали эксперимента

Все эксперименты в данной работе были выполнены в лаборатории радиоспектроскопии ИОФХ им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН на спектрометре ЯМР высокого разрешения Avance-500 производства фирмы Bruker. Частота спектрометра для протонов 500,13 МГц, для ядер фосфора 202,46 МГц. Величина магнитного поля 11,7 Тл.

Исследуемое соединение было синтезировано в Технологической лаборатории ИОФХ им. Арбузова к.х.н. Ю. С. Ганушевич, под руководством д.х.н. В. А. Милюкова.

В качестве растворителя использовался дейтерированный толуол. Использовались стандартные ЯМР ампулы диаметром 5 мм. Температура образца во время экспериментов изменялась от 303 К до 193 К.

Для установления химической структуры соединения использовались следующие гомо- и гетерокорреляционные эксперименты: ^{31}P - ^{31}P COSY, ^1H - ^1H COSY, 2D ^1H - ^{13}P HSQC ($^1J_{\text{PH}}=200$ Гц), 2D ^1H - ^{13}P HMBSC ($J_{\text{PH}}=10$ Гц).

Длительность 90° импульсов: ^1H — 7 мкс, ^{31}P — 11,3 мкс.

Анализ полной формы линии проводился с использованием программного модуля DNMR, входящего в программу TOPSPIN 2.1.

Заключение

В рамках данной курсовой работы были:

- изучены основы явления ЯМР высокого разрешения в жидкости;
- освоены некоторые методики ЯМР высокого разрешения, используемые при анализе структуры органических молекул;
- изучены основы теории ДЯМР в классическом приближении;
- освоены методы оценки скорости обменных процессов по анализу формы линии;
- на основании ряда 1D и 2D ЯМР экспериментов с вариацией температуры установлена химическая и конформационная структура никель фосфанид гидридного комплекса $[\text{NiH}\{\text{P}(\text{SMes})(\text{H})\}(\text{dtbpe})]$. Показано, что данный комплекс в растворе находится во взаимном обмене двух сопряженных $(\text{NiH}-\text{PH}) \leftrightarrow (\text{NiH}-\text{PH})^*$ конформеров. Установлено, что происходит обмен NiH и PH протонов с одновременным вращением P-Ag фрагмента вокруг Ni-P связи. Рассчитаны кинетические параметры данного обменного процесса.

Литература

- 1 Внутреннее вращение молекул / под. ред. В. Дж. Орвилл-Томаса. // М.: Мир. – 1977. – 510 с.
- 2 Гюнтер, Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР / Х.Гюнтер // М.: Мир. – 1984. – 480 с.
- 3 Сергеев, Н.М. Спектроскопия ЯМР / Н.М. Сергеев // М.: Изд-во МГУ. – 1981. – 279 с.
- 4 Ganushevich, Y. S. Nickel Phosphanido Hydride Complex: An Intermediate in the Hydrophosphination of Unactivated Alkenes by Primary Phosphine / Yulia S. Ganushevich, Vasily A. Miluykov, Fedor M. Polyancev, Shamil K. Latypov et al. // *Organometallics* – 2013, 32 (14), pp 3914–3919