

Изучение кинетики элементарных реакций методом динамического ядерного магнитного резонанса

Иванов А.С.

Целью работы является определение констант скорости, энергии активации, энергии Гиббса, энтальпии и энтропии активации в процессе превращения ротамеров.

I. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) – явление резонансного поглощения (испускания) энергии электромагнитного излучения веществом в постоянном магнитном поле ядрами с ненулевым спином в результате переориентации их магнитных моментов. Магнитный момент ядра μ определяется значением его спина.

$$\mu = \gamma p = \gamma \hbar I = e\hbar/4\pi M c$$

e – заряд ядра, \hbar – постоянная Планка, M – масса ядра, c – скорость света, γ -гиромагнитное соотношение, p - угловой момент количества движения.

Все ядра с нечётной массой и/или зарядом обладают магнитным моментом. В результате помещения вещества в постоянное магнитное поле происходит снятие вырождения и появление $2I_z+1$ энергетических уровней спиновой системы, где I_z - проекция спина вдоль направления магнитного поля. Величина энергии расщепления уровней определяется значением напряжённости магнитного поля H_0 , а заселённость их в тепловом равновесии – распределением Больцмана.

$$N_1/N_2 = e^{-\Delta E/kT} \approx \exp(-\gamma \hbar H_0 / 2\pi kT) \approx 1 - (-\gamma \hbar H_0 / 2\pi kT)$$

$N_{1,2}$ -заселенность нижнего и верхнего уровня двухуровневой системы (при $I=1/2$), k -постоянная Больцмана, ΔE – разность энергии уровней.

Регистрация спектров ЯМР могут проводиться в импульсном режиме и в режиме «непрерывной развёртки». В импульсном режиме образец помещается в магнитное поле и облучается коротким электромагнитным импульсом, вызывая резонансное поглощение ядер в широком диапазоне частот ($\nu_{lmn} \pm 1/\tau^*$, где τ^* -длительность импульса), при этом вектор намагниченности в

зависимости от длительности и мощности импульса, отклоняется на определенный угол от направления поля. После выключения импульса спиновая система возвращается в состояния равновесия и характеризуется изменением поперечной намагниченности, которая в координатах «амплитуда сигнала-время» имеет вид затухающей гармонической функции. Преобразование Фурье временной зависимости спада свободной индукции приводит к появлению частотной зависимости резонансного поглощения (Рис. 9.1).

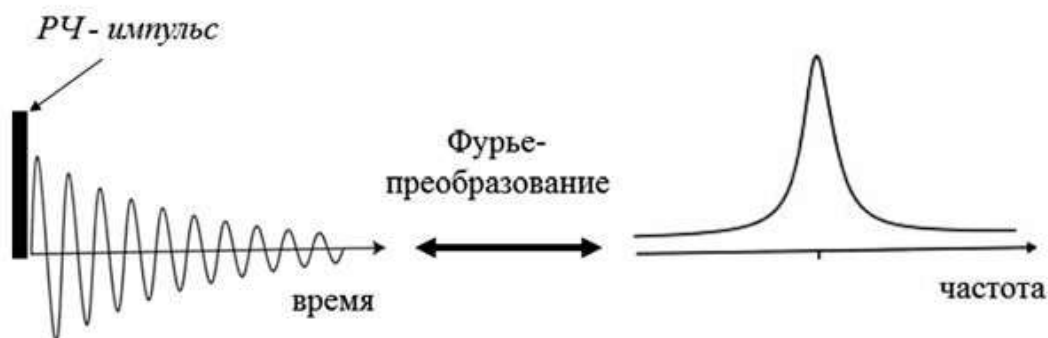


Рис.9.1. Схема простейшего ЯМР эксперимента.

Сигналы в спектрах ЯМР характеризуются положением, интегральной интенсивностью, полушириной и мультиплетностью. Положение пика определяется химическим сдвигом, выраженным в м.д. от резонансной частоты стандарта (ТМС - 0 м.д. для спектров ^1H и ^{13}C).

$$\delta_{ppm} = 10^6 \times (\nu_{\text{ядра}} - \nu_{\text{стандарта}}) / \nu_{\text{рабочая частота прибора}}$$

Поскольку электронные облака в молекуле способны экранировать магнитное поле ядра одного и того же изотопа могут обладать разными резонансными частотами ν . Эффективность ослабления магнитного поля вокруг ядра определяется константой экранирования σ .

$$\nu = \gamma H_0 (1 - \sigma) / 2\pi$$

Частота резонансной линии поглощения ν в спектре ЯМР характеризуется неопределенностью положения, а полуширина пика зависит от времени жизни данного состояния:

$$\Delta\nu_{1/2} = \Delta E / h = \hbar / h \cdot \Delta t = 1 / 2\pi \cdot \Delta t$$

Δt - время жизни состояния, h - постоянная Планка, $\hbar/h = 2\pi$

Вклад в уширение пика также вносят процессы спин-решёточной и спин-спиновой и релаксации, которые характеризуются временными константами T_1 и T_2 и соответственно. Спин-решёточная релаксация – механизм перехода

спиновой системы в равновесное состояние за счёт взаимодействия с флуктуациями магнитных полей, которые создаются движущимися полярными молекулами и/или заряженными частицами (ионами). Спин-спиновая релаксация характеризуется потерей когерентности спинового ансамбля, когда возникает разброс в резонансных частотах эквивалентных ядер.

Возможность непосредственного наблюдения за изменением концентраций в системе реагирующих веществ методом ЯМР-спектроскопии дало начало направлению динамического ядерного магнитного резонанса (ДЯМР). Если в системе существует равновесный обмен химически эквивалентных групп, то форма линии (сигнала) определяется выражением:

$$A(\nu) = \frac{K\tau(\nu_A - \nu_B)^2}{(1/2(\nu_A - \nu_B) - \nu)^2 + 4\pi^2\tau^2(\nu_A - \nu)^2(\nu_B - \nu)^2}$$

$A(\nu)$ - интенсивность сигнала на частоте ν , K -нормировочная константа, ν_A и ν_B -положение линий A и B в спектре, $\tau = k^{-1}$, где k – константа скорости обмена

Регистрируя спектр ЯМР при разных температурах можно оценить значение констант скорости прямой и обратной реакции. Например, одной из наиболее известных систем, свойства которых были изучены методами ДЯМР, растворы N,N -диметилациламидов, обладающие заторможенным вращением вдоль $C-N$ связи (Рис.9.2).

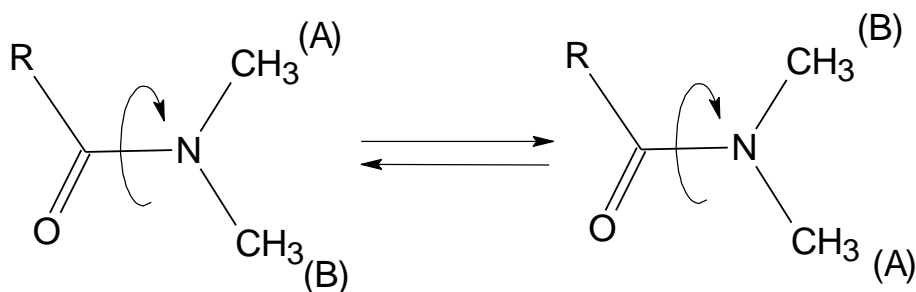


Рис.9.2. Схема реакции превращения ротамеров N,N -диметилациламидов.

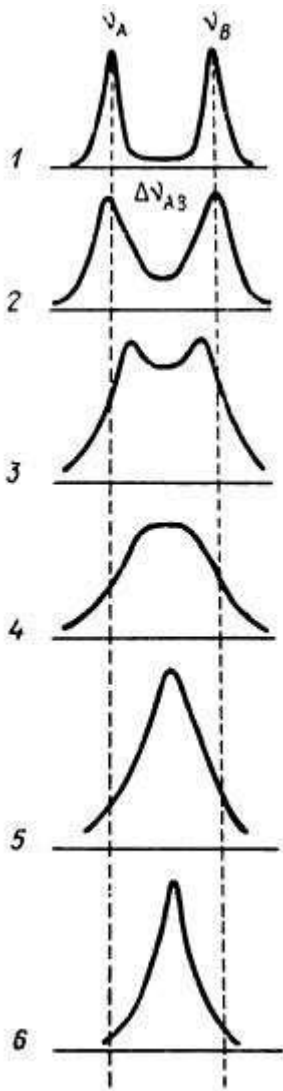


Рис. 9.3. Форма линий в эксперименте ДЯМР

В спектрах ЯМР ^1H таких амидов наблюдаются, как правило, сигналы магнитно неэквивалентных метильных групп. В результате повышения температуры сигналы уширяются и сливаются в один, система при этом проходит стадии отсутствия взаимодействия (рис.9.3(1)), медленного (рис.9.3(2)), промежуточного (рис.9.3(3)) и быстрого обмена (рис.9.3(5) и (6)), а также стадию коалесценции пиков (рис.9.3(4)).

На стадии медленного обмена, когда $\tau \gg (\nu_A - \nu_B)^{-1}$ уравнение формы линий принимает вид

$$A(\nu) = \frac{KT_{2A}^*}{1 + 4\pi^2 T_{2A}^{*2} (\nu_A - \nu)^2}$$

T_{2A}^* - время спин-спиновой релаксации

При этом ширина линий не зависит от скорости обмена $\Delta\nu_{1/2}^* = \frac{1}{T_2^*}$

В условиях промежуточного обмена ширина линии увеличивается по мере уменьшения времени жизни рассматриваемого состояния

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1}{\pi \cdot \tau} + \frac{1}{T_2^*},$$

при этом константа скорости определяется из уравнения:

$$k = \frac{1}{\tau} = \pi(\Delta\nu_{1/2} - \Delta\nu_{1/2}^*) = \frac{\pi}{\sqrt{2}} \sqrt{(\Delta\nu_{AB}^{*2} - \Delta\nu_{AB}^2)} \quad (9.1)$$

(где $\Delta\nu_{AB}^*$ - разность резонансных частот сигналов компонентов A и B в условиях медленного обмена или в отсутствии такового, $\Delta\nu_{AB}$ - разность резонансных частот в условиях промежуточного обмена)

В точке коалесценции константу скорости можно оценить по формуле:

$$k = \frac{\pi}{\sqrt{2}} \Delta\nu_{AB}^* \quad (9.2)$$

При быстром обмене, когда температура выше температуры коалесценции, а $\tau \ll (\nu_A - \nu_B)^{-1}$ уравнение формы линии принимает вид:

$$A(\nu) = \frac{KT_2^*}{1 + 4\pi^2 T_2^{*2} (\nu_A + \nu_B - 2\nu)^2}$$

где $\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{T_{2A}^*} + \frac{1}{T_{2B}^*} \right)$

константу скорости при быстром обмене можно оценить по формуле

$$k = \frac{\pi \Delta \nu_{AB}^{*2}}{2(\Delta \nu_{1/2} - \Delta \nu_{1/2}^*)} \quad (9.3)$$

Температурную зависимость константы скорости можно использовать для нахождения энергии активации процесса. Для этого строят зависимость $\ln k$ от $1/T$, где T – температура в градусах Кельвина. Угол наклона прямой будет соответствовать $-E_a/R$, где R -газовая постоянная.

Определение энергии Гиббса, энтальпии и энтропии переходного состояния определяется из уравнения Эйринга.

$$k = \frac{k_b T}{h} \exp \left(\frac{-\Delta_r G^\ddagger}{RT} \right) \quad (9.4)$$

Если построить график в координатах $\ln(k/T) - 1000/T$, то энтальпия активации процесса определяется из угла наклона, а энтропия активации – по величине отрезка, отсекаемого графиком на оси ординат согласно уравнению:

$$\ln \left(\frac{k}{T} \right) = -\frac{\Delta_r H^\ddagger}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta_r S^\ddagger}{R} + \ln \left(\frac{k_b}{h} \right) \quad (9.5)$$

II. ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К РАБОТЕ

1. Каковы основные этапы пробоподготовки образца для исследования методом жидкосного ЯМР?
2. Каким образом осуществляется стабилизация магнитного поля во время регистрации спектра ЯМР?
3. Каковы ограничения метода ЯМР?

III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Аппаратура и реагенты

- ЯМР спектрометр Bruker Avance 400 (схема см. рисунок 4)
- Стеклянная ампула, соответствующая рабочей частоте прибора
- Микропипетки на 1000 мкл
- N,N-диметилацетамид или N,N-диметилформаид -600 мкл

- Стекланный запаянный капилляр с ДМСО-d₆

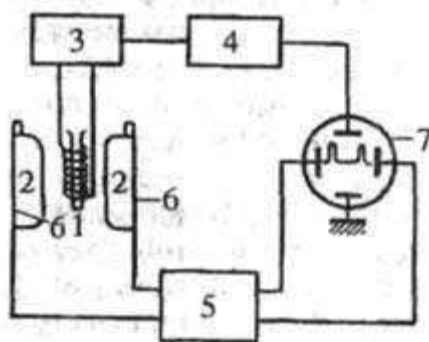


Рис.9.4. Принципиальная схема ЯМР спектрометра.

1 - катушка с образцом; 2 - полюса магнита; 3 - генератор радиочастотного поля; 4 - усилитель и детектор; 5 - генератор модулирующего напряжения; 6 - катушки модуляции поля H₀; 7 - осциллограф.

2. Проведение эксперимента

Подготовка образца

В чистую ампулу для 5 мм датчика помещают 0,6 мл образца, запаянный капилляр с дейтерированным ДМСО. При необходимости образец откачивают и заполняют аргоном, допускается продувание аргона через раствор в течении 1 ч для удаления примесей кислорода. Ампула плотно закрывается крышкой и помещается в каретку, а затем в специальный шаблон, который определяет положение образца в инсерт датчика. При помощи воздушного лифта образец в каретке помещается в спектрометр.

Регистрация спектра

-запускается программа **XWin-NMR**,

-командой **edte** запускается программа контроля температуры,

-выставляется необходимое конечное значение температуры и скорость нагрева

-командой **eda** устанавливаются настройки в эксперимент, корректируются параметры для оптимизации спектра,

-командой **rpar** выбираются стандартные настройки эксперимента **proton** и копируются

-командой **lock** выбирают используемый дейтерорастворитель,

-командой **lockdisp** вызывается окошко с сигналом лока

-производится шиммирование градиентными катушками

- командой **wobb** проверяют настройку датчика на частоту наблюдаемого ядра,
- командой **rga** производят автоматическую настройку чувствительности датчика
- командой **zg** запускают эксперимент и регистрируют спектр при установлении постоянной температуры образца

Спектры ЯМР ^1H регистрируются для диметилформаида регистрируются в диапазоне от комнатной до 150°C , с шагом в 10° .

IV. ЗАПИСЬ И ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате анализа данных необходимо заполнить таблицу с параметрами пиков и константами скоростей, рассчитанными по формулам 9.1-9.3:

T, °C	ν_A	ν_B	$\nu_A - \nu_B$	$[\Delta\nu_A]_{1/2}$	$[\Delta\nu_B]_{1/2}$	k, c^{-1}

Для выполнения задания необходимо полученные спектры импортировать из программы XWinNNR в программу Origin 8, в которой производится деконволюция пиков (форма линий в спектрах ЯМР описывается функцией Лоренца), определяются их полуширины.

Из графиков зависимости логарифма константы реакции от обратной температуры рассчитывают энергию активации превращения, а также энергию Гиббса, энтальпию и энтропию активации (формулы 9.4-9.5).

V. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ

Отчёт о работе должен содержать цель работы, используемые для расчёта формулы, таблицу с параметрами сигналов в спектрах ЯМР и рассчитанных констант скорости реакции при разных температурах, а также графики, по которым определяются энергия Гиббса, энтальпия и энтропия активации.

VI. ЛИТЕРАТУРА

1. Gasparro, Francis P.; Kolodny, Nancy H. NMR determination of the rotational barrier in N,N-dimethylacetamide. A physical chemistry experiment. J. Chem. Educ. 1977, 54, 258.
2. J. Keeler. Understanding NMR spectroscopy. Wiley-Blackwell, 2005.