

**6. Elektronová paramagnetická rezonance:
Principy.**

+

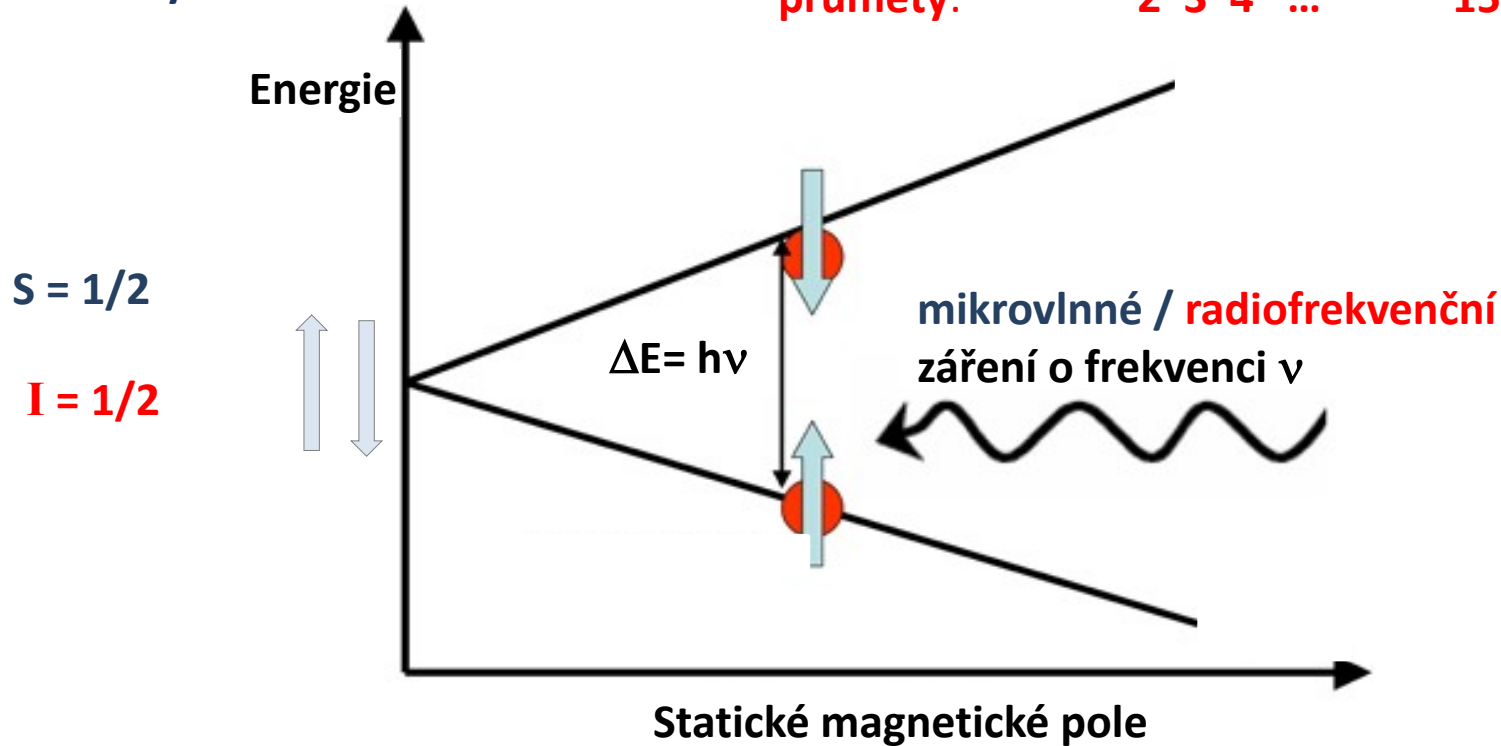
**8. Nukleární magnetická rezonance:
Principy.**

(dokončení z 20.11. 2014)

Magnetická rezonanční spektroskopie

Spin elektronu $S = 1/2 \rightarrow [2S+1]=2$
možné vlastní hodnoty průmětu do
zvolené osy

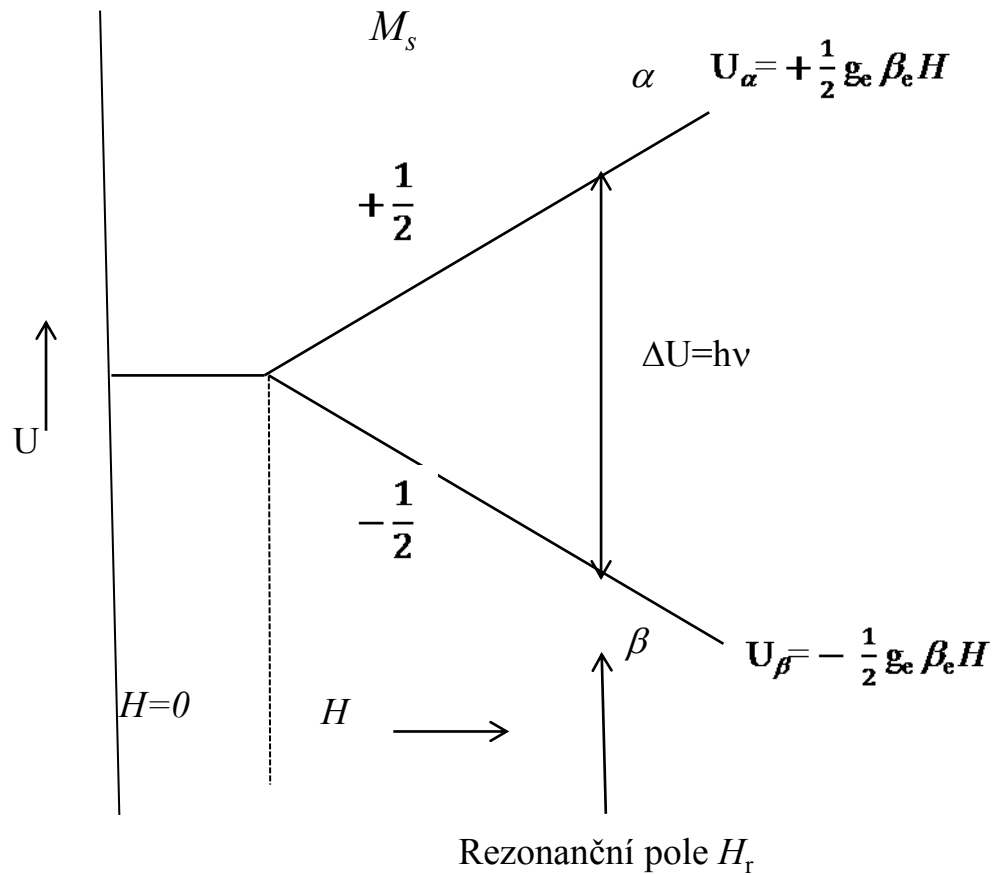
Spin jádra $I \in \{0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \frac{9}{2}, 5, 7\}$:
průměty: \downarrow 2 3 4 ... 15 $[2I+1]$



*Elektronová Paramagnetická
Rezonance (EPR): Pozorovatelná pro
systémy s nepárovými elektrony*

*Nukleární Magnetická
Rezonance (NMR): Drtivá většina
molekul obsahuje magnetická jádra*

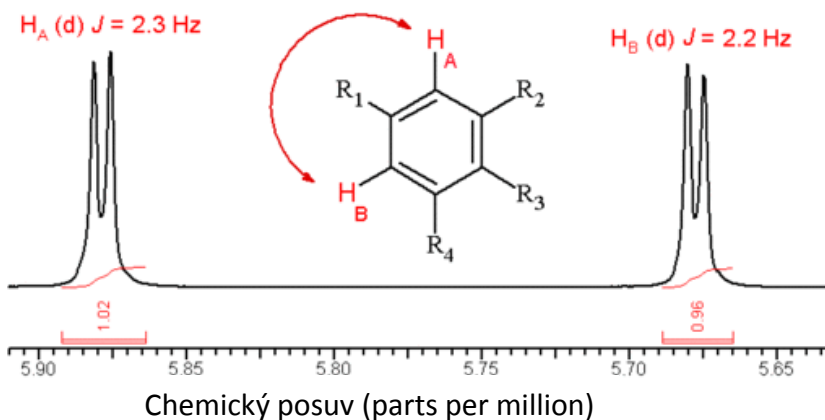
Hladiny energie v EPR



Interakce v NMR a EPR

Nukleární Magnetická Rezonance

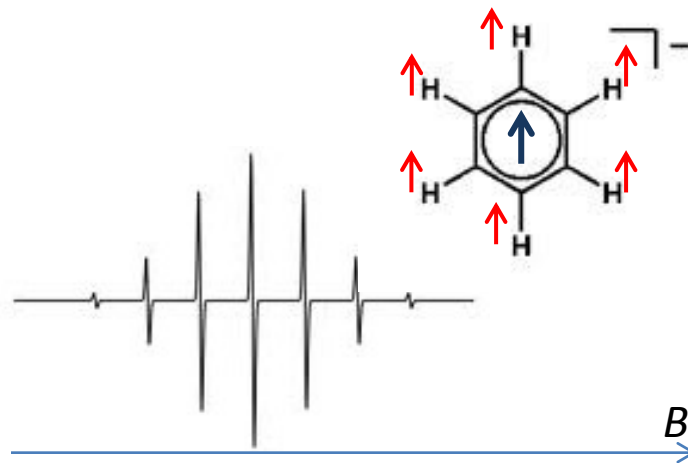
střed signálů: tzv. chemické posuvy



štěpení signálů: *Přímá (anizotropní) a nepřímá (izotropní) interakce mezi jádry*

Elektronová Paramagnetická Rezonance

střed signálu: g-hodnota (tenzor)



štěpení signálu: *Fermiho-kontaktní izotropní hyperjemná interakce (+dipolární hyperjemná interakce)*

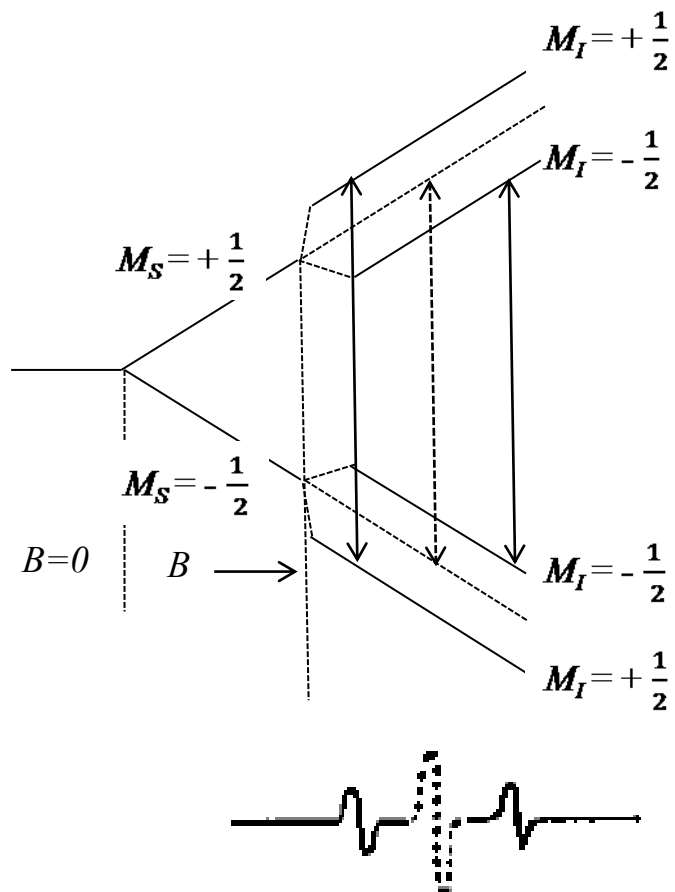
Určeny geometrickou a elektronovou **strukturou**

↔ Fyzikálně související vlastnosti

↓
citlivý a (většinou) spolehlivý strukturální nástroj

Efekt magnetických jader:

Hyperjemné štěpení



Spinový Hamiltonián

Jeden nepárový elektron v molekule:

$$\hat{H}_S = \hat{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \vec{H}$$

Nepárový elektron a magnetická jádra:

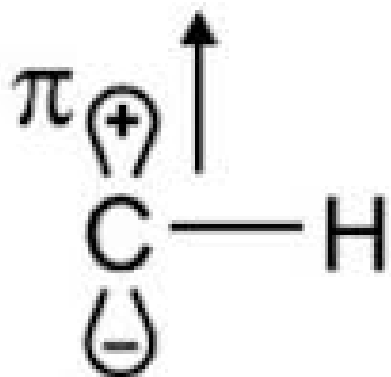
$$\hat{H}_S = \hat{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \vec{H} + \sum_N \hat{S} \cdot \mathbf{a}_N \hat{I}_N$$

7. Elektronová paramagnetická rezonance –

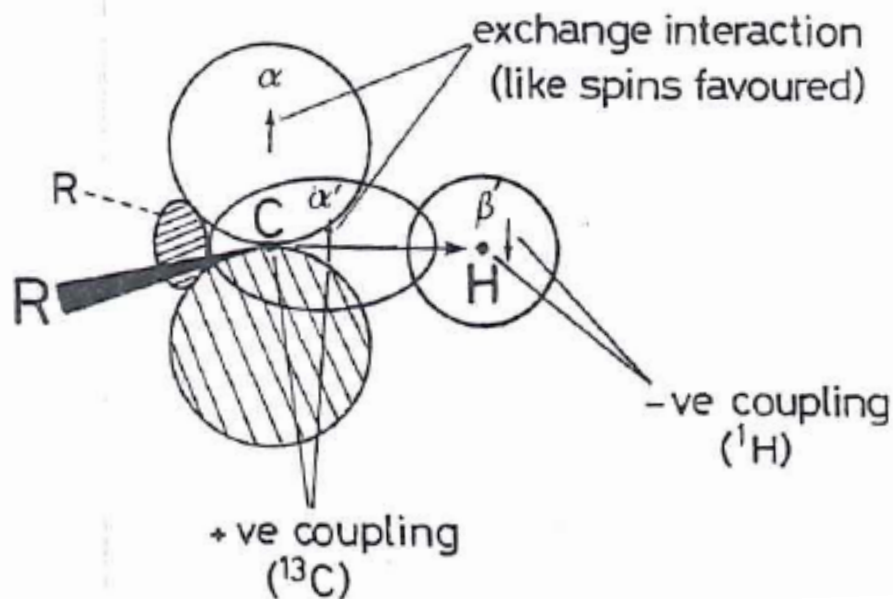
Aplikace:

**Vztahy mezi strukturou
a hyperjemným štěpením**

7.1. α -protony v π -radikálech



α -protony leží v uzlové rovině π -systému.
V prvním přiblížení je spinová hustota na protonu rovna nule.



Skrze spinovou polarizaci vznikne na protonu negativní spinová hustota

Mc Connellův vztah pro α -protony

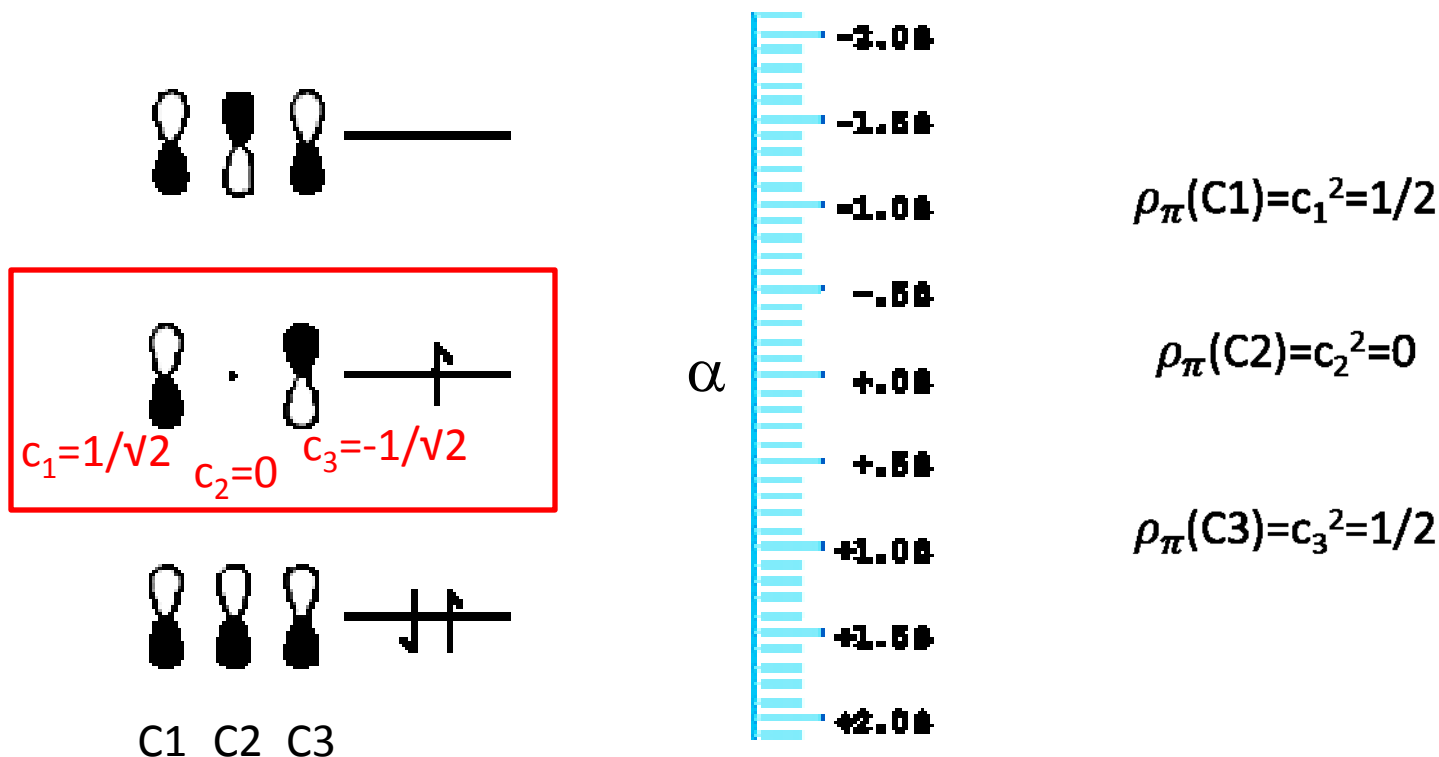
$$a(H_\alpha) = Q_\alpha^H \cdot \rho_\pi$$

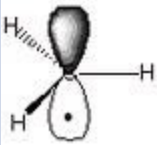
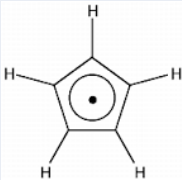
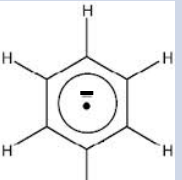
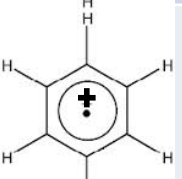

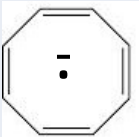
$Q_\alpha^H < 0$,
přesná hodnota
závisí na systému

π -spinová populace
na uhlíku,
na němž je proton vázán

Co je π -spinová populace ?

- Příklad: allylový radikál, HMO výpočet (C9920)



Radikál	$a(H_\alpha)/G$	ρ_π (Hückel)	Q_α^H
	23.04	1	-23.0
	5.98	$1/5$	-29.9
	3.75	$1/6$	-23.5
	4.30	$1/6$	-25.8
	3.91	$1/7$	-27.4
	3.21	$1/8$	-25.6

Proč závisí Q_{α}^H na systému?

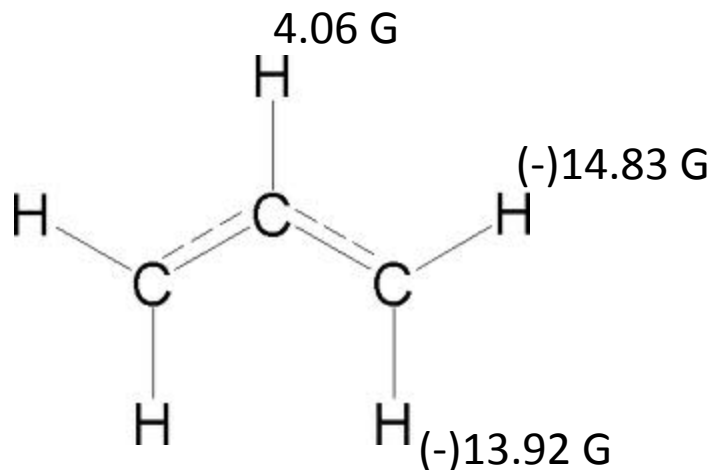
Spinová polarizace závisí na

- náboji na příslušném C
- vazebných úhlech substituentů

Za referenci se považuje $\text{H}_3\text{C}\cdot$

(planární, bez náboje, úhly 120°)

Obrácení McConnellova vztahu



$$\rho_{\pi}(C_{TERM}) = \frac{-13.92 - 14.83}{2 \times (-23\text{G})} = 0.625$$

$$\rho_{\pi}(C_{CENTR}) = \frac{+4.0}{2 \times (-23\text{G})} = -0.176$$

$$\text{Sumační kontrola: } 2 \times 0.625 - 0.176 = 1.074 > 1$$

Obsahuje tedy systém více než 1 nepárový elektron? Ne, v HMO se jedná o čistý dubletní stav, problém je v přibližnosti vyjádření McConnellovy konstanty.

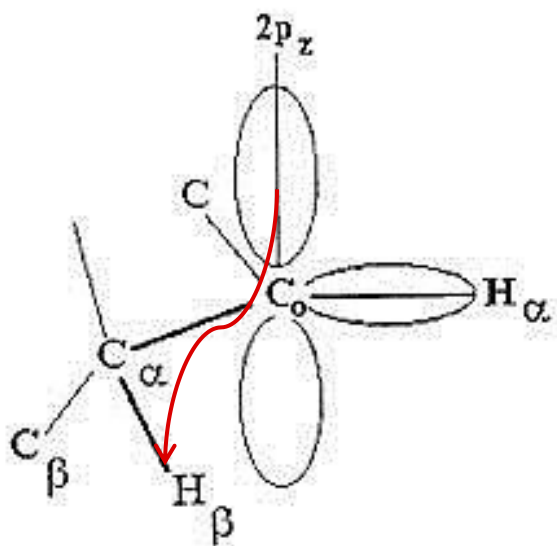
Obecně při složitějším výpočtu (např. DFT) ale můžeme dostat takzvaně spinově kontaminovaný stav - „neceločíselný počet nepárových elektronů“, který je artefaktem popisu.

Poměr $a(H_\beta) / a(H_\alpha)$

jako míra pyramidalizace na radikálovém centru

$R\cdot\text{CHCH}_3$	$a(H_\alpha)/G$	$a(H_\beta)/G$	$a(H_\beta) / a(H_\alpha)$
R=H	22.02	26.84	1.21
R=CH ₃	21.04	24.69	1.13
R=CH ₂ Cl	20.70	24.03	1.16
R=CH ₂ F	22.10	25.70	1.16
R=CH ₂ OH	21.58	25.40	1.18
R=COH	18.10	21.50	1.19
R=CN	10.31	23.27	1.15
R=Br	20.47	24.71	1.21
R=F	17.31	24.48	1.41 !
R=NH ₃ ⁺	22.7	26.7	1.18
R=OH	15.0	22.4	1.49 !
R=C ₆ H ₅	16.3	17.9	1.10
R=NH ₂	14.7	20.7	1.41 !

Mc Connellův vztah pro β -protony



$$a_{\text{H}}^{\beta} = \rho_{\text{C}}^{\pi} (Q_1^{\beta} + Q_2^{\beta} \cos^2 \Phi)$$

$$-5 \leq Q_1^{\beta} \leq 0 \text{ G}$$

$$Q_2^{\beta} \approx 55 \text{ G}$$

Spinová polarizace

Hyperkonjugace

Φ je úhel mezi orbitalem $2p_z$ a rovinou $\text{H}_{\beta}-\text{C}_{\alpha}-\text{C}_0$

Hyperjemné interakce v komplexech přechodových kovů

Spinový Hamiltonián

Jeden nepárový elektron v molekule:

$$\hat{H}_S = \hat{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \vec{H}$$

Nepárový elektron a magnetická jádra:

$$\hat{H}_S = \hat{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \vec{H} + \sum_N \hat{S} \cdot \mathbf{a}_N \hat{I}_N$$

Spinový Hamiltonián

Jeden nepárový elektron v molekule:

$$\hat{H}_S = \hat{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \vec{H}$$

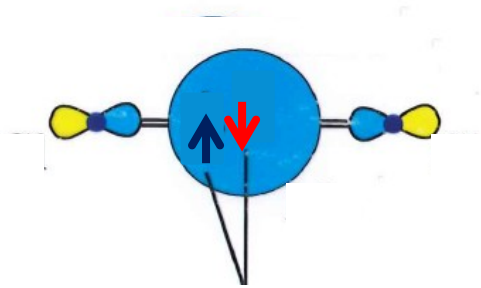
Nepárový elektron a magnetická jádra:

$$\hat{H}_S = \hat{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \vec{H} + \sum_N \hat{S} \cdot \mathbf{A}_N \hat{I}_N$$

EPR hyperjemné štěpení kvantově-chemicky



Roztok



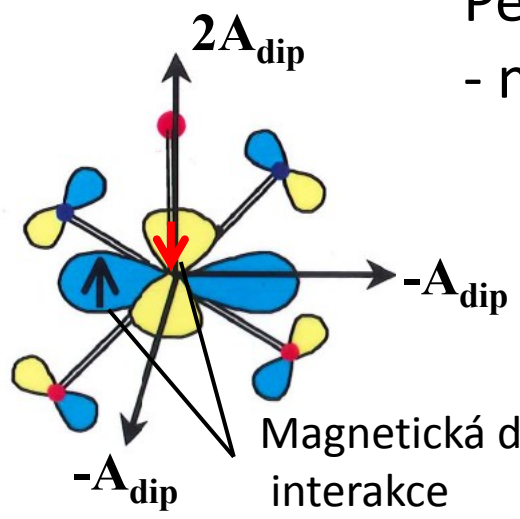
Fermiho-kontaktní interakce



$$A_{\text{iso}}(\mathbf{N}) \sim \rho^{\uparrow}(\mathbf{r}_{\mathbf{N}}) - \rho^{\downarrow}(\mathbf{r}_{\mathbf{N}})$$



Pevná fáze
- navíc

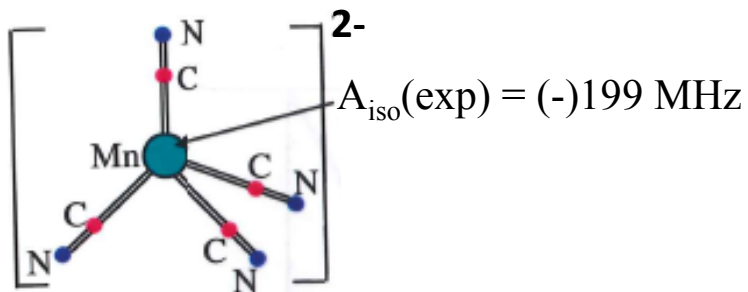


Magnetická dipolární interakce

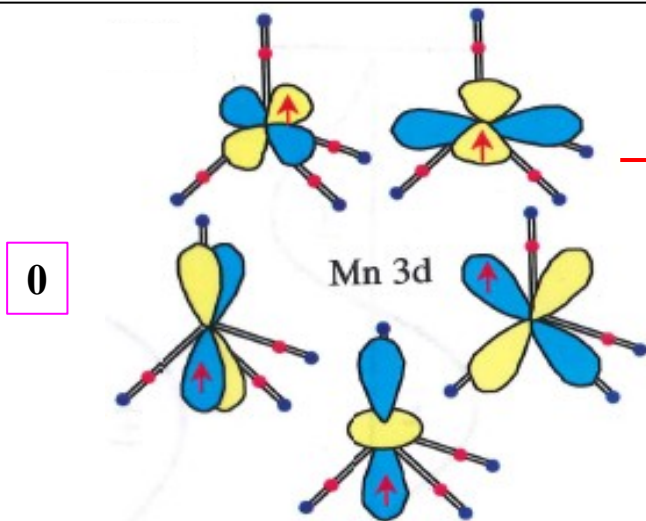


Výpočet distribuce spinové hustoty v základním stavu: **Metoda funkcionálu hustoty (DFT).**
Validace funkcionálů hustoty: Munzarová, M.; Kaupp, M. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 9966.

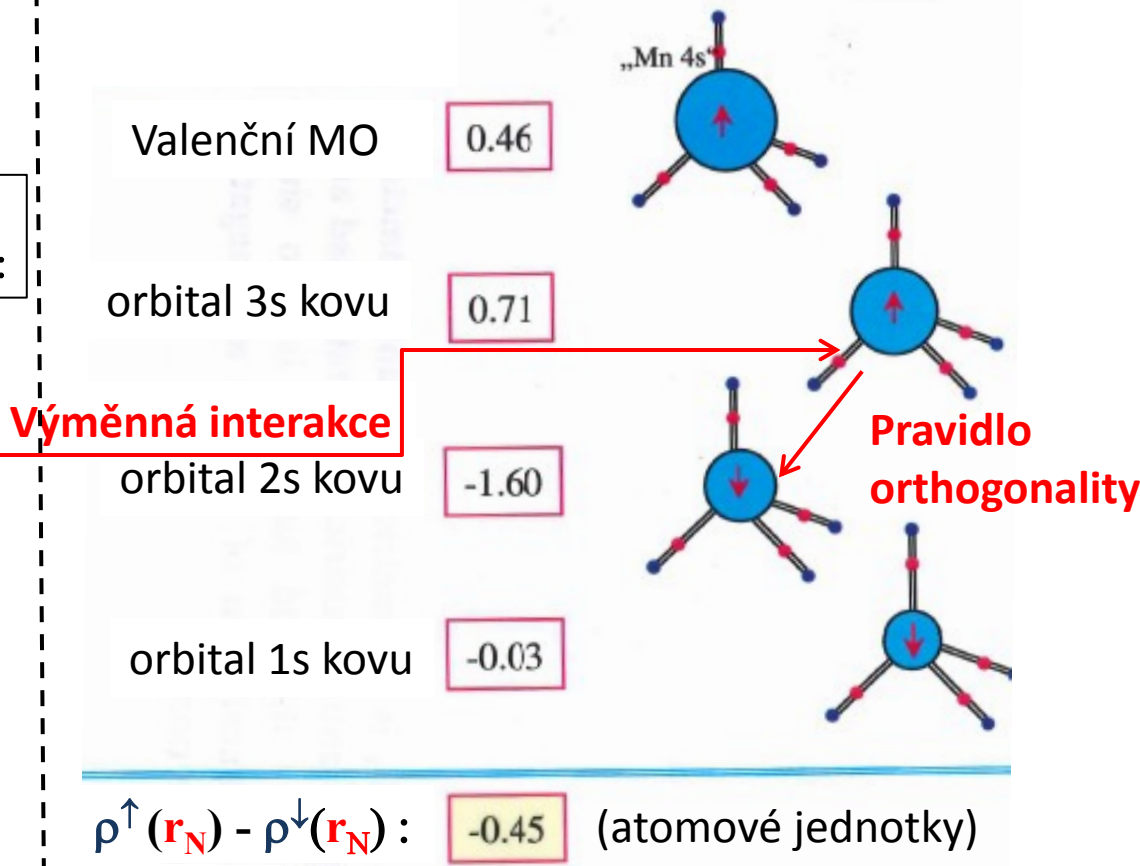
Mechanismus vzniku hyperjemného štěpení


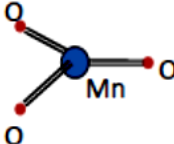
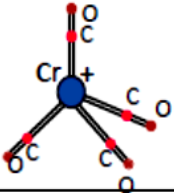
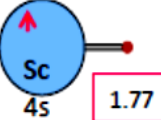
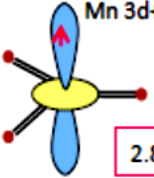
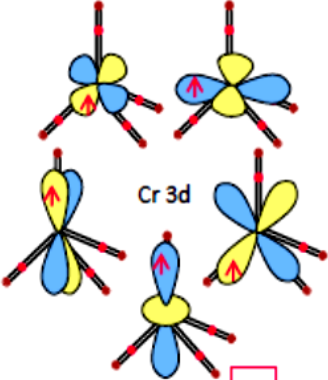
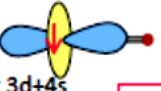
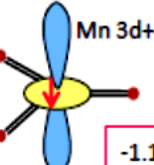
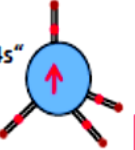
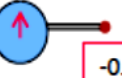

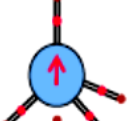








Příspěvky jedenkrát obsazených molekulových orbitalů k $\rho^\uparrow(\mathbf{r}_N) - \rho^\downarrow(\mathbf{r}_N)$:



Příspěvky spinové polarizace k $\rho^\uparrow(\mathbf{r}_N) - \rho^\downarrow(\mathbf{r}_N)$:



			
SOMO contributions:	 1.77	 2.83	 0
spin polarization contributions:		antibonding	
- valence MO(s)	 -0.03	 -1.10	 „Cr 4s“ 0.31
-metal core shells			
-3s	 -0.02	 0.30	 0.44
-2s	 0	 -0.47	 -1.36
-1s	 0.03	 0.02	 -0.03
Total ρ_N :	1.79	1.57	-0.61

Přenos spinu na ligandy

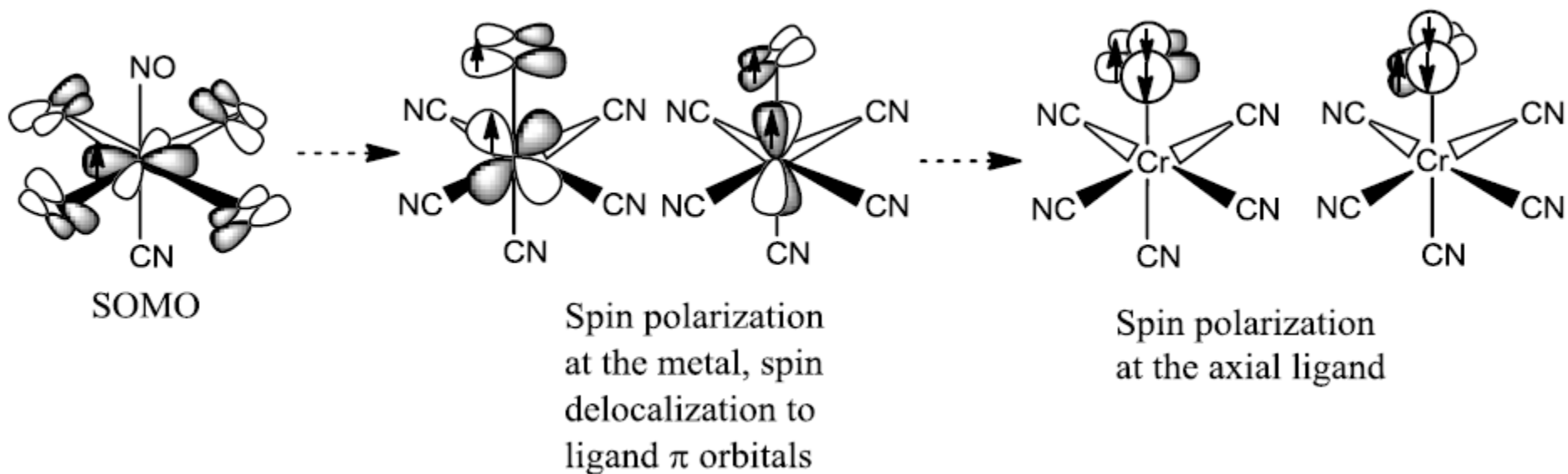
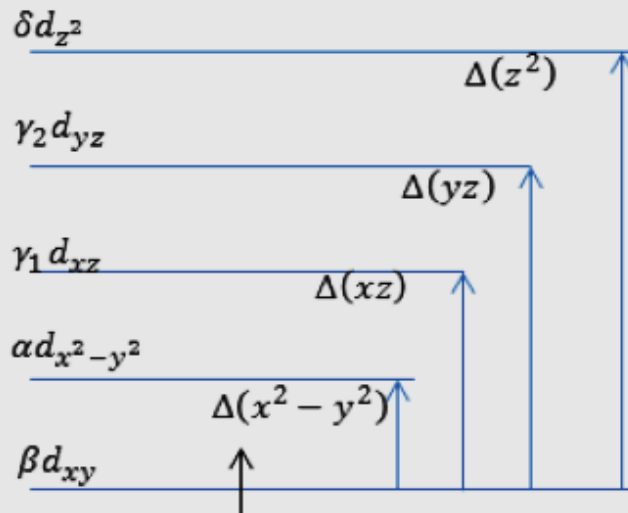


Figure 9.15.6 Mechanism of spin density transfer from the SOMO to the axial ligand of $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$. The SOMO polarizes orbitals dominated by metal d_{xz} and d_{yz} orbitals that realize the π -bonding to the axial ligand. The p_x and p_y orbitals of nitrogen polarize the 1s and 2s orbitals of nitrogen, the latter transferring the spin density to nitrogen nucleus.

Komponenty g-tenzoru pro d^1

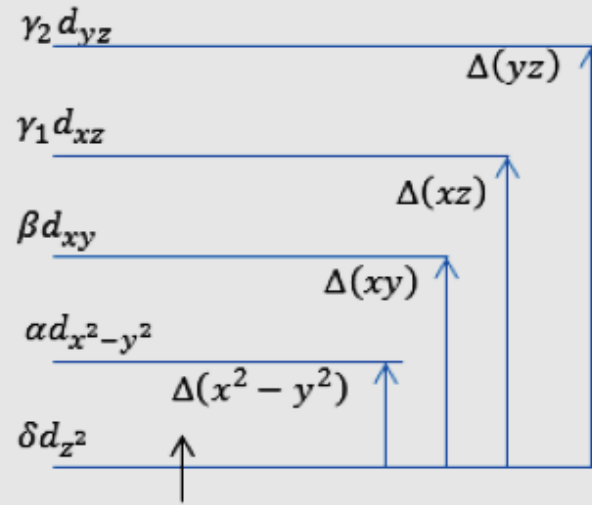


$$g_{zz} = 2.0023 - 8 \frac{\alpha^2 \beta^2 \xi_{n,d}}{\Delta(x^2 - y^2)}$$

$$g_{xx} = 2.0023 - 2 \frac{\alpha^2 \gamma_1^2 \xi_{n,d}}{\Delta(xz)}$$

$$g_{yy} = 2.0023 - 2 \frac{\alpha^2 \gamma_2^2 \xi_{n,d}}{\Delta(yz)}$$

(a) d^1 configuration,
 d_{xy} ground state



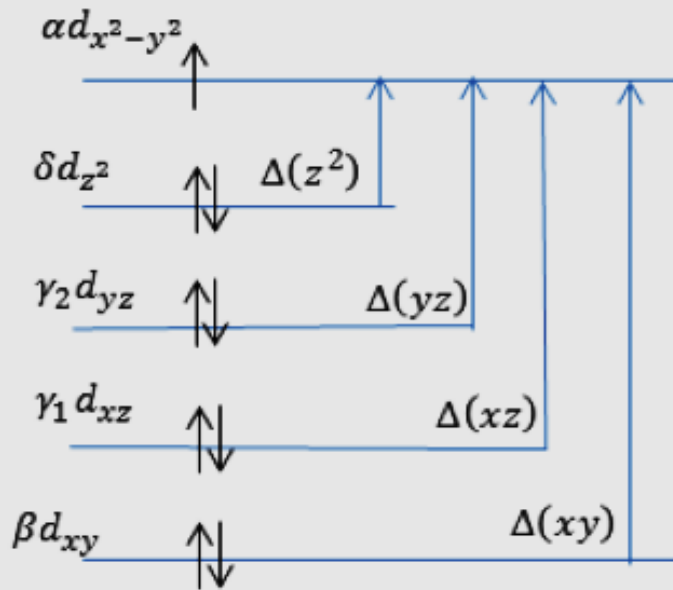
$$g_{zz} = 2.0023$$

$$g_{xx} = 2.0023 - 6 \frac{\delta^2 \gamma_2^2 \xi_{n,d}}{\Delta(yz)}$$

$$g_{yy} = 2.0023 - 6 \frac{\delta^2 \gamma_1^2 \xi_{n,d}}{\Delta(xz)}$$

(b) d^1 configuration,
 d_{z^2} ground state

Komponenty g-tenzoru pro d^9

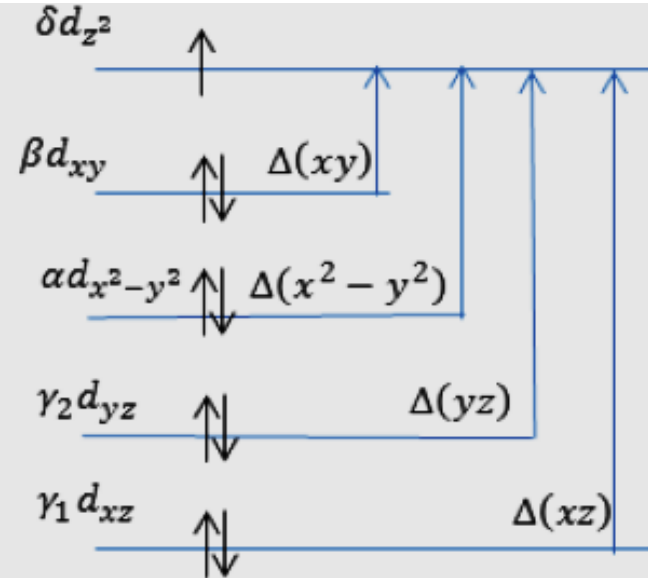


$$g_{zz} = 2.0023 + 8 \frac{\alpha^2 \beta^2 \xi_{n,d}}{\Delta(xy)}$$

$$g_{xx} = 2.0023 + 2 \frac{\alpha^2 \gamma_2^2 \xi_{n,d}}{\Delta(yz)}$$

$$g_{yy} = 2.0023 + 2 \frac{\alpha^2 \gamma_1^2 \xi_{n,d}}{\Delta(xz)}$$

(c) d^9 configuration,
 $(d_{x^2-y^2})^1$ ground state



$$g_{zz} = 2.0023$$

$$g_{xx} = 2.0023 + 6 \frac{\delta^2 \gamma_2^2 \xi_{n,d}}{\Delta(yz)}$$

$$g_{yy} = 2.0023 + 6 \frac{\delta^2 \gamma_1^2 \xi_{n,d}}{\Delta(xz)}$$

(d) d^9 configuration,
 $(d_{z^2})^1$ ground state