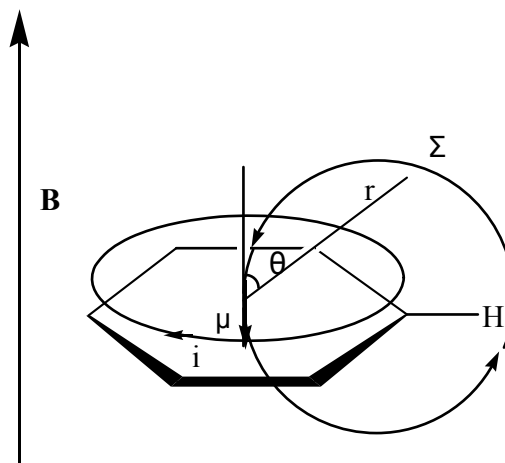


NMR - πορφυρινών

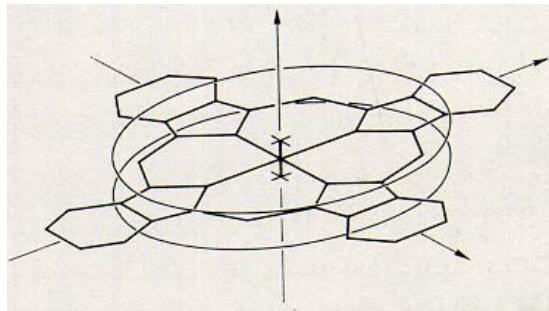


$$\nu = (\gamma/2\pi)(1-\sigma) \cdot H_0$$

σ = σταθερά
προστασίας

Κύριο χαρακτηριστικό του πορφυρινικού δακτυλίου είναι η μεγάλη μαγνητική ανισοτροπία που προκαλείται από το π-ηλεκτρονιακό νέφος του πορφυρινικού δακτυλίου. Το ηλεκτρονιακό “ρεύμα” (ring current) του πορφυρινικού δακτυλίου που προκύπτει απ’ το εκτεταμένο π-συζυγιακό κυκλικό σύστημα δημιουργεί είτε επιπλέον προστασία είτε περαιτέρω αποπροστασία στα πρωτόνια του δακτυλίου. Αυτό το γεγονός έχει σαν συνέπεια το πρωτονιακό φάσμα της ελεύθερης βάσης της πορφυρίνης να εκτείνεται σε μία περιοχή 15 ppm, περίπου.

Η πρώτη προσέγγιση στο πρόβλημα υπολογισμού της επίδρασης του ρεύματος του δακτυλίου έγινε με το μοντέλο του Pople (1956) και αργότερα ακολούθησε με ημιεμπειρικούς υπολογισμούς το μοντέλο των Johnson και Bovey (1958). Στο μοντέλο του Pople τα απεντοπισμένα ηλεκτρόνια αντιπροσωπεύονται από ένα ισοδύναμο σημειακό δίπολο στο κέντρο του δακτυλίου. Στο μοντέλο των Johnson και Bovey τα τοπικά μαγνητικά πεδία θεωρούνται ότι παράγονται από δύο παράλληλους κύκλους ρεύματος που βρίσκονται εκατέρωθεν του επιπέδου του μορίου.



Σχήμα 2.

Θεωρητικό μοντέλο της τροχιάς των ηλεκτρονίων των Waugh–Fessenden και Johnson–Bovey, για το μόριο της φθαλοκυανίνης.

Διαμαγνητικά-Παραμαγνητικά Σύμπλοκα

Διαμαγνητικά Σύμπλοκα: $S = 0$

Εύρος χημικών μετατοπίσεων συνήθως από -3 έως 14 ppm

Παραμαγνητικά σύμπλοκα : Υπαρξη ασύζευκτων ηλεκτρονίων

Στα μεταλλοπορφυρινικά σύμπλοκα με παραμαγνητικά ιόντα, δηλαδή το συνολικό τους spin είναι διαφόρου του μηδενός ($S \neq 0$), η χημική μετατόπιση που υφίστανται τα πρωτόνια λόγω του ρεύματος του πορφυρινικού δακτυλίου είναι τις περισσότερες φορές πολύ μικρή σε σχέση με αυτή που επάγει το παραμαγνητικό κέντρο. Αυτές οι μετατοπίσεις μπορούν να ξεπερνούν για πολλές μεταλλοπορφυρίνες τα 50 ppm. Πολλές παραμαγνητικές μεταλλοπορφυρίνες έχουν αρκετά γρήγορους χρόνους **αποδιέγερσης** με συνέπεια να παρουσιάζουν φάσματα με οξείες κορυφές κάτω από συνθήκες υψηλής ανάλυσης

Οι αλληλεπιδράσεις των ασύζευκτων ηλεκτρονίων με τους πυρήνες επηρεάζουν την χημική τους μετατόπιση κατά δύο κυρίως τρόπους

✧ Ο πρώτος δημιουργείται λόγω του απεντοπισμού του ελεύθερου spin, μέσω των χημικών δεσμών στον εξεταζόμενο πυρήνα και καλείται **“όρος επαφής” (contact term)**. Οι αλληλεπιδράσεις “επαφής” λαμβάνουν χώρα διαμέσου χημικών δεσμών και συνήθως επηρεάζονται πυρήνες σε απόσταση ενός ή δύο δεσμών από το παραμαγνητικό κέντρο

Ο “όρος επαφής” μας δίνει πληροφορίες για την ηλεκτρονική δομή του μορίου και ειδικά για την κατανομή πυκνότητας του spin και για τον μηχανισμό μεταφοράς spin

✧ Ο δεύτερος προέρχεται από δίπολο–δίπολο σύζευξη σε μόρια (με ανισότροπους g-τανιστές και/ή σχάσιμο μηδενικού πεδίου (zero field splitting)) και ονομάζεται “όρος ψευδοεπαφής”. Οι αλληλεπιδράσεις “ψευδοεπαφής” λαμβάνουν χώρα δια μέσου του χώρου. Ο “όρος ψευδοεπαφής” μας δίνει χρήσιμες πληροφορίες για την μαγνητική ανισοτροπία. Το μέγεθος της μετατόπισης “ψευδοεπαφής”, η οποία επάγεται από το παραμαγνητικό κέντρο παρέχει πληροφορίες για την δομή (αριθμό συναρμογής) και την διαμόρφωση ενός μορίου σε διάλυμα.

Οι μετατοπίσεις αυτές στις παραμαγνητικές πορφυρίνες οδηγούν σε σημαντική αύξηση του διαχωρισμού των σημάτων σε παρόμοιο χημικό περιβάλλον. Το γεγονός αυτό καθιστά τα φάσματα ευαίσθητα σε δομικές και ηλεκτρονικές αλλαγές. Το φαινόμενο της μετατόπισης των σημάτων συντονισμού στο NMR των παραμαγνητικών συμπλόκων καλείται **ισοτροπική μετατόπιση**.

ισοτροπική μετατόπιση δ_{para} , δ_{hf} (isotropic or hyperfine contribution)

$$\delta_{\text{ob}} = \delta_{\text{hf}} + \delta_{\text{dia}}$$

δ_{ob} = παρατηρούμενη χημική μετατόπιση

δ_{dia} = διαμαγνητική συνεισφορά

$$\delta_{\text{hf}} = \delta_{\text{con}} + \delta_{\text{pc}}$$

δ_{con} = συνεισφορά του «όρου επαφής», εξαρτάται από τη θερμοκρασία ($\propto 1/T$) και ($\propto A_{\text{H}}$), όπου A_{H} = υπέρλεπτη σταθερά σύζευξης για κάθε πρωτόνιο (hyperfine coupling Constant),

$$A_{\text{H}} = Q \cdot p_{\text{c}} / 2S \quad (\text{Mc Connell equation})$$

Q = μία σταθερά,

p_{c} = πυκνότητα spin του ηλεκτρονίου (spin density) στον άνθρακα με τον οποίο είναι ενωμένο το υπό εξέταση πρωτόνιο

δ_{pc} = συνεισφορά του «όρου ψευδοεπαφής» ($\propto (3 \cos^2\theta - 1)/r^3$ και $\propto \sin^2\theta \cos 2\Omega / r^3$)

θ =γωνία μεταξύ πρωτονίου και του μετάλλου

r, Ω : οροι που σχετίζονται με αποστάσεις πρωτονίου και του μετάλλου και γωνίες τους ως προς επίπεδο xy και τον άξονα x

$(3 \cos^2\theta - 1)/r^3 : G_{ax}$ (axial contribution)

$\sin^2\theta \cos 2\Omega / r^3 : G_{rh}$ (rhombic contribution)

Πορφυρίνες Fe

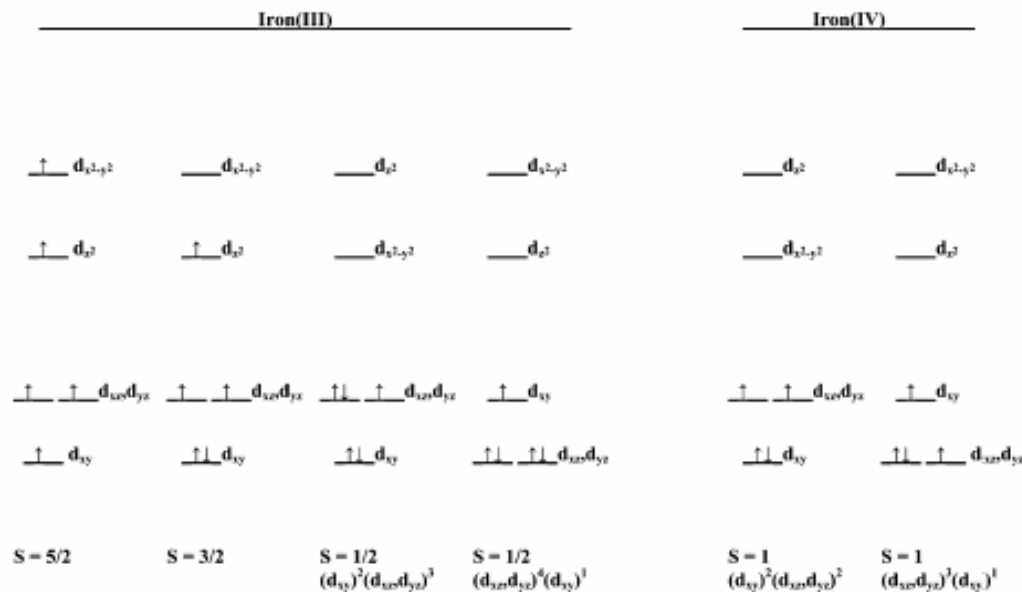
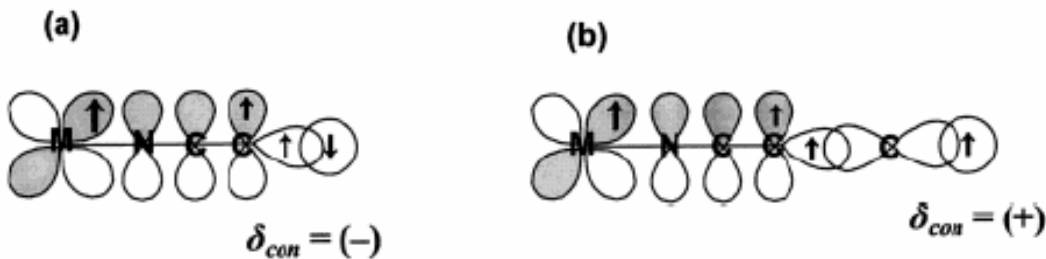
Walker, F. *Inorg.Chem*, **2003**, 42, 4526

Figure 1. Possible electron configurations for Fe(III) and Fe(IV) porphyrinates.

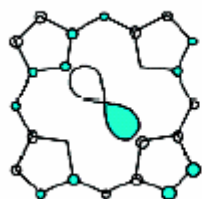
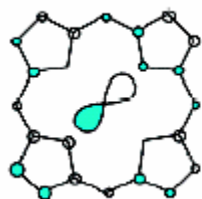
Για πορφυρίνες Fe(III) ο όρος δ_{pc} είναι πολύ μικρότερος του δ_{con} ο οποίος καθορίζει και την τιμή της ισότροπης μετατόπισης

Για πορφυρίνες Fe(II) H.S. ο όρος δ_{pc} είναι συγκρίσιμος του δ_{con} και αντίθετου προσήμου δίνοντας πολύ μικρές τιμές ισότροπης μετατόπισης(π.χ. Cyt c)

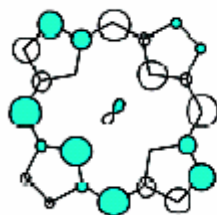
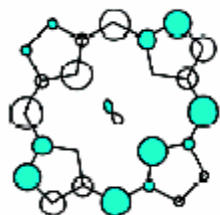
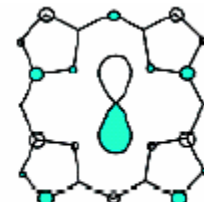
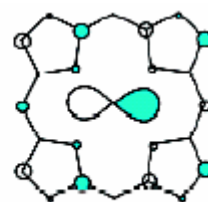
Κανόνες συσχέτισης του όρου δ_{con} και της πυκνότητας spin (κυρίως Fe^{+3})



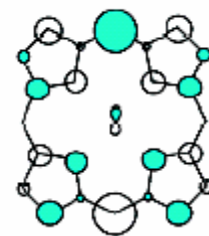
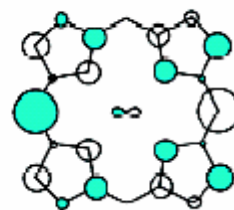
- a) Απεντοπισμό του spin από τροχιακά d_{π} του Μετάλλου στο πρωτόνιο του ligand μέσω π -τροχιακών του ligand . A_H είναι αρνητική ($Q \sim -63$ MHz). Έτσι τα πρωτόνια που είναι ενωμένα σε C που είναι μέρος αρωματικού συστήματος που συμμετέχει σε π απεντοπισμό φορτίου θα έχει δ_{con} αρνητική και πιθανότατα αρνητική χημική μετατόπιση
- Κυρίως πρωτόνια σε C_{β} και C_{meso} και για τροχιακά d_{xz} , d_{yz} για επίπεδη πορφυρίνη και d_{xy} για ruffled πορφυρίνη



$d_{xz}, d_{yz} - e(\pi)$
(mainly metal)

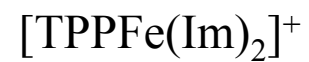
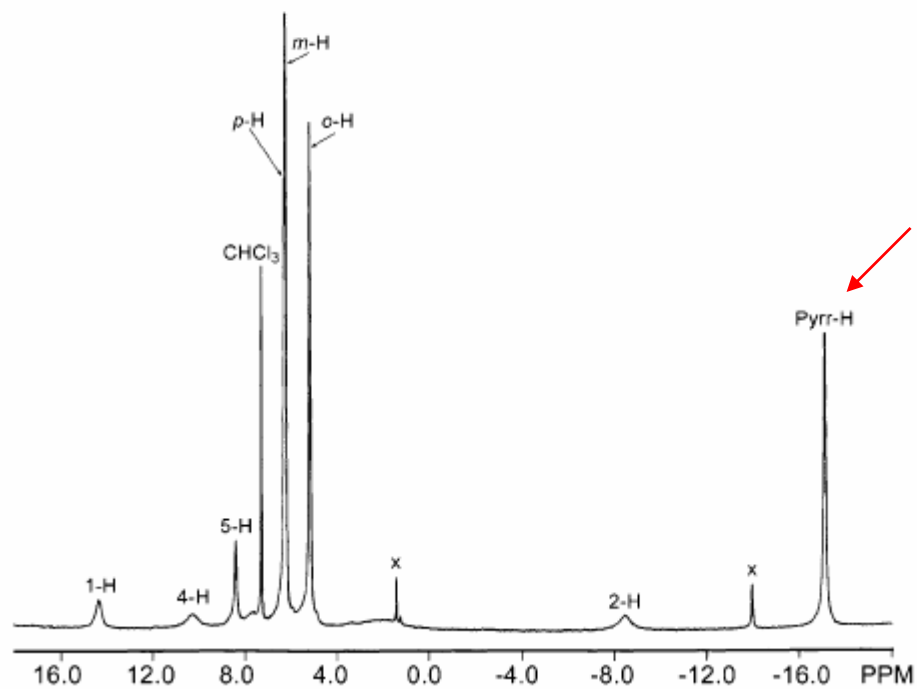
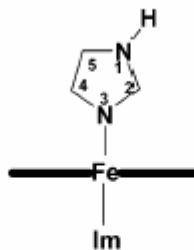


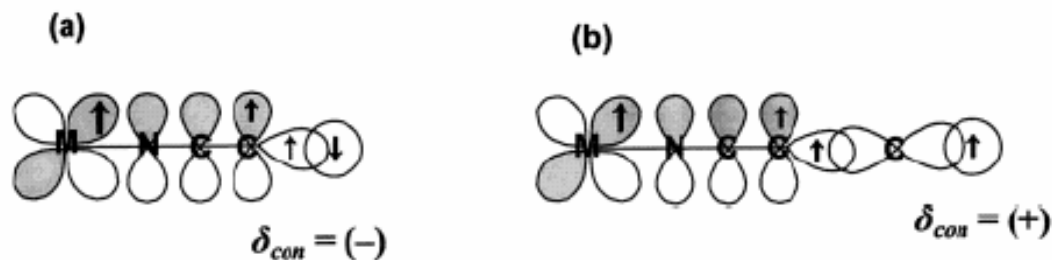
$4e(\pi^*)$



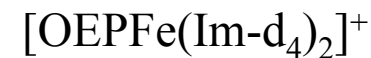
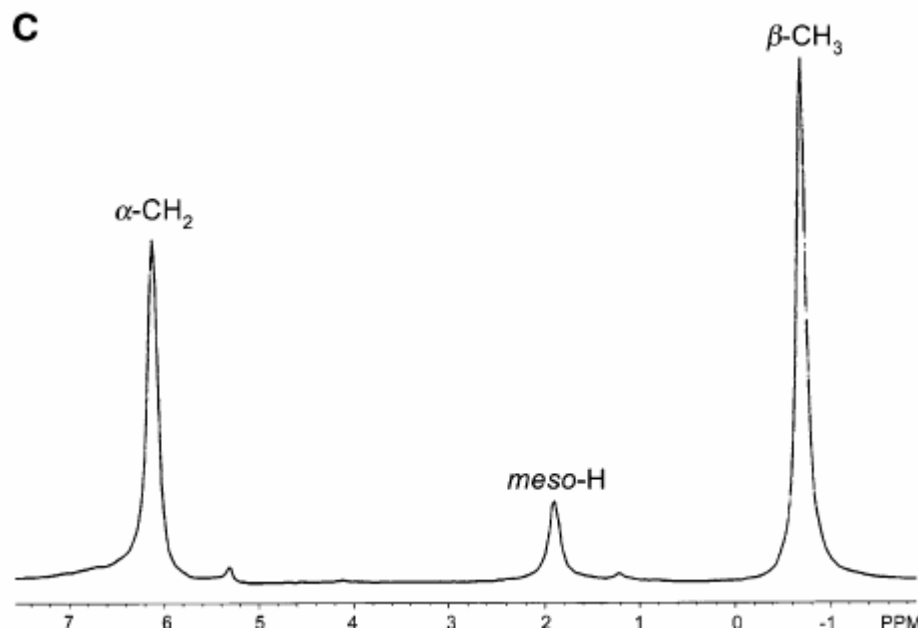
Παράδειγμα

A

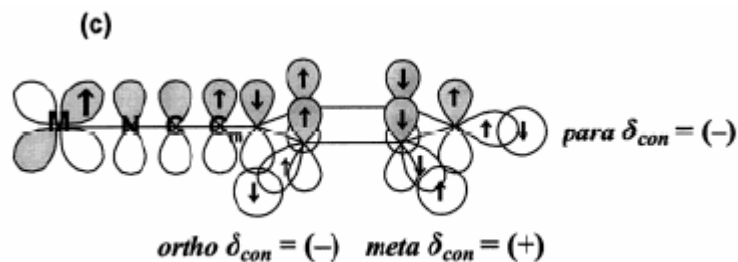




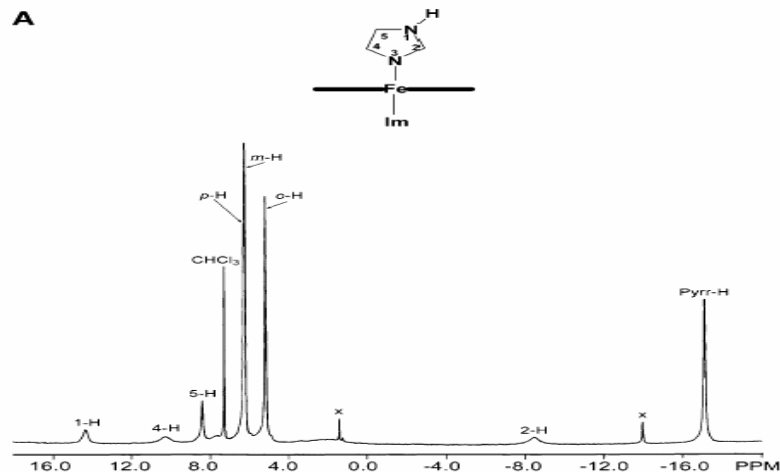
b) Αν έχουμε την είσοδο ενός αλειφατικού άνθρακα μεταξύ του εξεταζόμενου πρωτονίου και αρωματικού δακτυλίου τότε η δ_{con} είναι θετική και η ισότροπη μετατόπιση



0 °C



Για πορφυρίνες TPP στην περίπτωση που έχουμε **μεγάλη spin πυκνότητα σε C_{meso}** τότε έχουμε εναλλαγή στο πρόσημο της ισότροπης χημικής μετατόπισης με μετατόπιση αρνητική για τα o-H και p-H και θετική για τα m-H



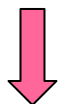
✦ Για TPP πορφυρίνες με M με d^n ηλεκτρονική διαμόρφωση τέτοια ώστε να δημιουργείται στο C_{meso} πυκνότητα spin του ίδιου προσήμου με το spin του M (θετική spin πυκνότητα) τότε οι

Διαφορές στις χημικές μετατοπίσεις των φαινυλικών πρωτονίων είναι

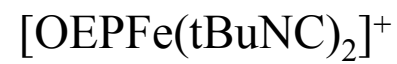
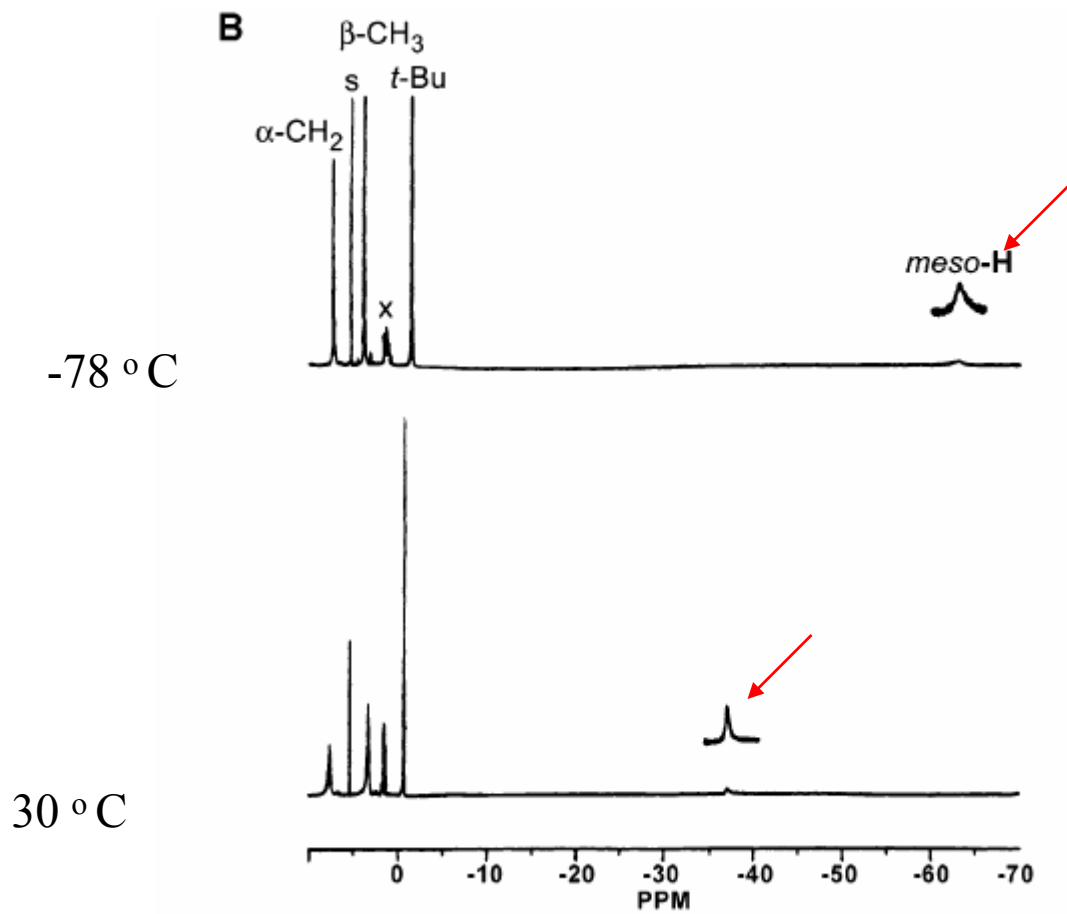
$\delta_m - \delta_o$ και $\delta_m - \delta_p$ είναι μεγάλες και θετικές

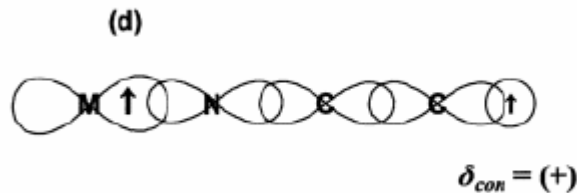
✦ Για TPP πορφυρίνες με M με d^n ηλεκτρονική διαμόρφωση τέτοια ώστε να δημιουργείται στο C_{meso} μικρή ή καθόλου πυκνότητα spin, τότε οι διαφορές στις χημικές μετατοπίσεις

$\delta_m - \delta_o$ και $\delta_m - \delta_p$ είναι μικρές με την $\delta_m - \delta_p$ να είναι θετική και την $\delta_m - \delta_o$ συνήθως αρνητική (η αιτία ??)



Εαν έχουμε **μικρή spin πυκνότητα σε C_{meso}** επιδρά κυρίως ο όρος «ψευδοεπαφής» και το ρεύμα δακτυλίου. Το δ_{pc} για o-H είναι πάντα μεγαλύτερη του p-H και m-H. Η επίδραση του ρεύματος δακτυλίου δ_{dia} είναι o-H > m-H. Έτσι συνολικά για τις ισότροπες μετατοπίσεις των φαινυλικών πρωτονίων παίρνουμε μικρές διαφορές $\delta_m - \delta_o$





Για τροχιακά $M d_{\sigma} (d_{x^2-y^2})$ η μεταφορά του spin μέσω σ τροχιακών στο υπο εξέταση πρωτόνιο έχει A_H θετική και θετική τιμή ισότροπης μετατόπισης

Σε περίπτωση που έχουμε μεταφορά spin μέσω π ή σ τροχιακών οι παρατηρούμενες χημικές μετατοπίσεις εξαρτώνται αρκετά από τη θερμοκρασία . Επίσης οι χρόνοι αποδιέγερσης T_1 και T_2 είναι παράμετροι που καθορίζουν την απόσταση του πυρήνα από το παραμαγνητικό κέντρο.

	S	T(K)	δ_{pyr}	δ_o	δ_m	δ_p	δ_m^- δ_p^-	δ_m^- δ_p^-
[2,4,6MeOTPP]Fe(THF) ₂	3/ 2	302	-28		+9,2			

δ_{pyr} είναι αρνητικό λόγω της ύπαρξης ασύζευκτων e στα d_{xz} , d_{yz} και του π-απεντοπισμού

Για τα σύμπλοκα με $S=5/3$ η δ_{pyr} είναι θετική και διαφέρει κατά 130 ppm λόγω του d_σ ($d_x^2 - y^2$) απεντοπισμού του e

	S	T(K)	δ_{pyr}	δ_o	δ_m	δ_p	$\delta_m - \delta_p$	$\delta_m - \delta_p$
TPPFeCl	5/2	298	+81	+7,7 +5,1	+12,7 +11,6	+6,2	+6,0	+5,8
[TPP]Fe(DMSO) ₂]	5/2	295	+73	+12,9	+9,6	+9,8	-0,2	-3,3

TPPFeCl Οι διαφορές στις χημικές μετατοπίσεις των φαινυλικών πρωτονίων υποδεικνύουν π –πυκνότητα spin στο C_{meso} μέσω του απεντοπισμού των d_π στα e(π*) τροχιακά. Επειδή όμως είναι H.S. (ένα e σε κάθε τροχιακό) θα περιμένουμε να έχουμε και απεντοπισμό και μέσω d_σ τροχιακών (d_{x²-y²})