

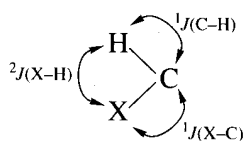
УДК 543.422.25:547.1'13:547.259.2

НОВЫЙ GBIS-НMQC ЯМР ЭКСПЕРИМЕНТ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МУЛЬТИСПИНОВЫХ СИСТЕМ

© 1998 г. В. П. Анаников, С. А. Митченко, академик И. П. Белецкая

Поступило 23.07.98 г.

В элементоорганических соединениях нередки случаи наличия в молекуле трех различных ЯМР активных ядер. В частности, одним из наиболее часто встречаемых и важных является фрагмент, содержащий связь элемента с C–H остатком:



В принципе, для исследования таких соединений можно разработать импульсную последовательность, которая позволит определить все параметры спин-спинового взаимодействия по результатам одного эксперимента. Показано, что для этих целей могут использоваться последовательности типа X, Y–COSY [1] или последовательности, основанные на явлении переноса поляризации [2]. Однако подобные эксперименты весьма длительны и требуют дорогостоящего многоканального оборудования, пригодного для проведения тройного резонанса. Хорошей альтернативой являются эксперименты с использованием псевдотройного резонанса на основе биселективных (BIS) импульсов [3], позволяющие добиться приемлемого результата даже для малочувствительных ядер на природном содержании изотопов [4].

В настоящем сообщении мы описываем новую градиентную версию BIS-НMQC ЯМР эксперимента, позволяющего определить все три КССВ, относительные знаки констант и величину изотопного эффекта. С помощью разработанного метода исследован ряд сигма-винильных комплексов платины(IV) – важных интермедиатов каталитических процессов активации ацетиленовых углеводородов [5]. Все измерения были проведены при естественном содержании изотопов.

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской Академии наук, Москва*

*Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова Российской Академии наук,
Москва*

*Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова*

Диаграмма работы импульсной последовательности приведена на схеме 1. На начальном этапе используется селективное возбуждение протонов, связанных с ядром ^{13}C посредством биномиального импульса (при условии, что $J_1 = {}^1J(\text{CH})$, $J_2 = {}^2J(\text{PtH})$, $X = {}^{195}\text{Pt}$). Затем 90_x° протонный импульс с последующим достаточно мощным градиентным импульсом дефокусируют нежелательные протонные сигналы. Следующий за этим 90_x° импульс восстанавливает ${}^1\text{H}^{13}\text{C}$ компоненту в плоскости xy и оставшаяся часть импульсной последовательности формирует ${}^1\text{H}^{195}\text{Pt}$ гетероядерную многоквантовую когерентность. Использование градиентного импульса позволяет значительно уменьшить характерные для биномиальных импульсов искажения базовой линии и добиться лучшего подавления нежелательных сигналов, кроме того, дает возможность работать с большим усилением приемника. Двухшаговый фазовый цикл в GBIS части последовательности эффективно усредняет возможные искажения, возникающие за счет погрешностей в работе оборудования. Для формирования многоквантовой когерентности был использован стандартный способ [6]. Использование градиентов для выбора пути переноса намагниченности [7], вероятно, не принесет дополнительных преимуществ (поскольку на начальном этапе возбуждаются только спутниковые сигналы, то не возникает проблем с динамическим диапазоном),

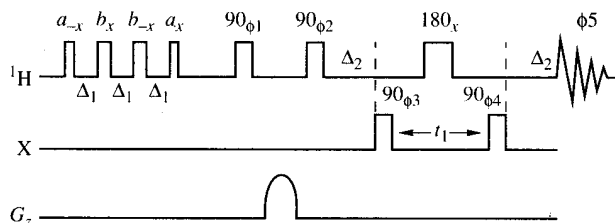


Схема 1. Импульсная последовательность GBIS-НMQC.

$a = 90/8$, $b = 270/8$; $\phi_1 = \phi_3 = x, -x$, $\phi_2 = -x, x$, $\phi_4 = x, x, -x, -x$, $\phi_5 = x, -x, -x, x$ (фазовый цикл согласно ТРПИ); $\Delta_1 = 1/(J_1)$, $\Delta_2 = 0.5/(J_2)$; частота несущей должна быть установлена по центру исследуемого мультиплета.

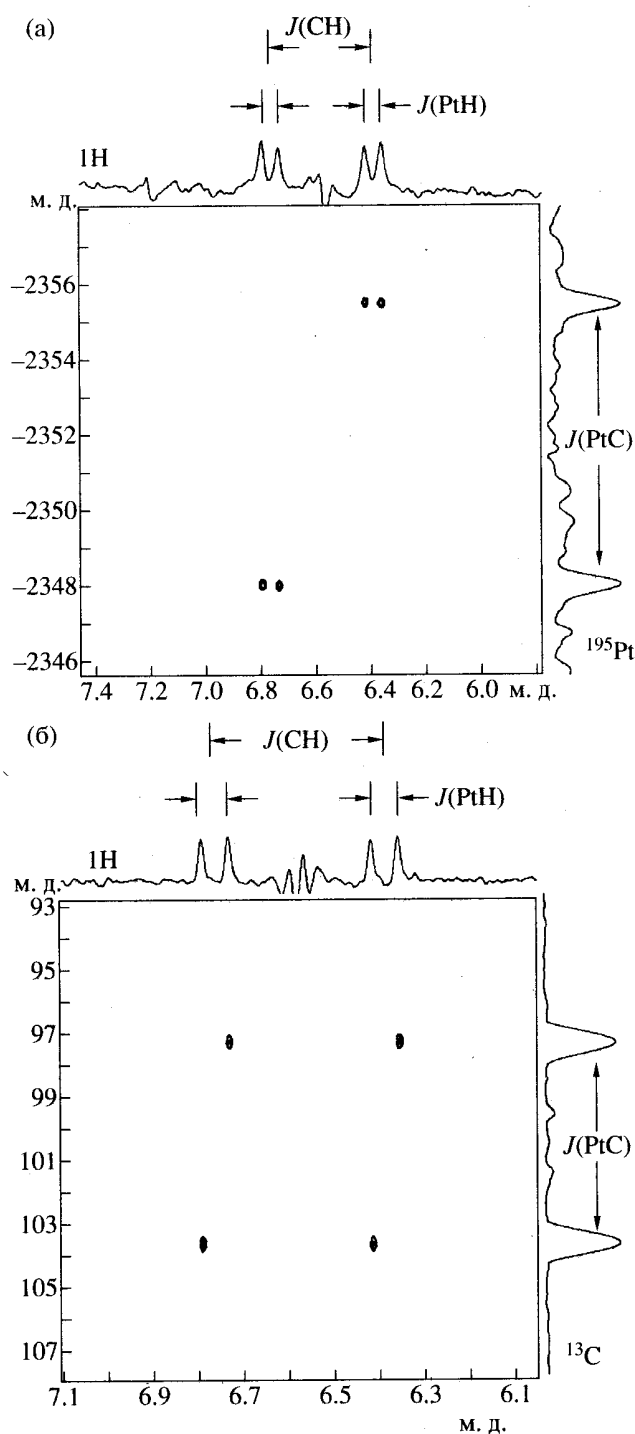


Рис. 1. GBIS-HMQC ЯМР-спектры для (1) (детали см. текст).

но может привести к потере чувствительности в $\sqrt{2}$ раз.

В табл. 1 суммированы результаты, полученные с помощью приведенной методики. Несмотря на низкое цифровое разрешение, характерное для двумерных методик, КССВ определены с хорошей

точностью. Предложенная методика позволила впервые измерить изотопный эффект $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ на химический сдвиг ^{195}Pt для данного типа соединений, полученные значения хорошо согласуются с ожидаемыми для нормальной ковалентной связи металл-углерод. На рис. 1а приведен пример GBIS-HMQC спектра для соединения (1)*. Исходя из того, что слабополюный сигнал ^1H спектра коррелирует со слабополюным сигналом ^{195}Pt спектра и сильнополюные сигналы также скоррелированы между собой, можно заключить, что КССВ $^1J(\text{CH})$ и $^1J(\text{PtC})$ имеют одинаковый знак. Принято считать, что $^1J(\text{CH})$ всегда положительна, следовательно, $^1J(\text{PtC})$ также положительна. Это согласуется с имеющимися литературными данными [8].

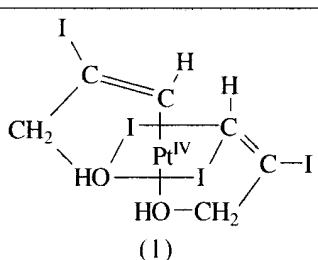
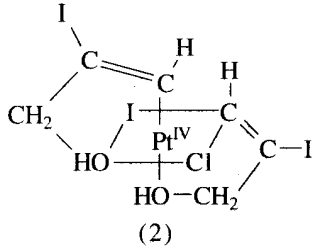
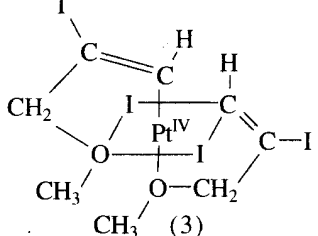
Учитывая, что $^2J(\text{PtH})$ использована для переноса поляризации, определить ее знак по результатам вышеупомянутого эксперимента не представляется возможным. Тем не менее, этот параметр можно легко получить, если в GBIS-HMQC эксперименте использовать биномиальный импульс для возбуждения ^{195}Pt сателлитов, а перенос поляризации осуществить через $^1J(\text{CH})$ (схема 1, $J_1 = ^2J(\text{PtH})$, $J_2 = ^1J(\text{CH})$, $X = ^{13}\text{C}$). Полученный в результате спектр приведен на рис. 1б, из которого следует, что константы $^2J(\text{PtH})$ и $^1J(\text{PtC})$ имеют одинаковый знак и, следовательно, $^2J(\text{PtH})$ также положительна.

Все параметры, получаемые из эксперимента, могут быть эффективно использованы для извлечения структурной информации. Известно, что значение $^1J(\text{CH})$ зависит от гибридизации атома углерода и природы заместителей [9]. Значения $^2J(\text{XH})$ часто используют в конформационном анализе, поскольку уже описан ряд зависимостей типа карпулусовской, связывающих КССВ и углы между связями. Кроме того, показано, что для комплексов платины величина данной константы зависит от природы лиганда, находящегося в *транс*-положении к органическому фрагменту (*транс*-эффект) [10]. Величина константы $^1J(\text{XC})$ имеет принципиальное значение, так как характеризует природу связи X-C. Знаки КССВ активно используются в теоретических работах, а изотопные эффекты находят разнообразное применение [11, 12].

Проведенные эксперименты свидетельствуют о том, что предложенная методика достаточно

* Экспериментальные детали: все измерения были проведены на спектрометре *drx500*, на частотах 500, 125 и 107 МГц для ^1H , ^{13}C и ^{195}Pt соответственно, с использованием инверсного датчика со встроенной Z-градиентной катушкой с активным экранированием. Длительность градиентного импульса 1 мс, мощность 15–25 Гс/см, задержка на восстановление системы после градиента 100 мкс. Количество комплексных точек по F2 – 256, количество инкрементов по F1 – 64. Двумерная матрица была дополнена нулями до размера 512 × 512, типичное цифровое разрешение 2 и 3 Гц для F2 и F1 соответственно.

Таблица 1. ЯМР-параметры исследованных комплексов*

Соединение	J, Гц	$\delta^{195}\text{Pt}$, м. д.	$^1\Delta^{13/12}\text{C}(^{195}\text{Pt})$, м. д.
 <p>(1)</p>	$^1J(\text{CH}) = 186.8$ (185.4) $^1J(\text{PtC}) = 800.6$ (801.4) $^2J(\text{PtH}) = 30.0$ (30.2)	-2351.1	0.63
 <p>(2)</p>	$^1J(\text{CH}) = 185.8$ (186.6) $^1J(\text{PtC}) = 806.5$ (808.3) $^2J(\text{PtH}) = 23.0$ (23.5)	-1813.2	0.74
 <p>(3)</p>	$^1J(\text{CH}) = 189.56$ (189.0) $^1J(\text{PtC}) = 835.6$ (834.3) $^2J(\text{PtH}) = 40.5$ (41.0)	-2225.1	0.78

* Во всех соединениях оба пятичленных цикла полностью эквивалентны, метод синтеза (1) и (3) см. в [5], соединение (2) получено по реакции обмена лиганда с AgCl; растворители: (1), (2) – CD₃COCD₃, (3) – CDCl₃. КССВ приведены для фрагмента Pt–C–H, в скобках даны значения, определенные независимо из соответствующих одномерных спектров для $^1J(\text{PtC})$ и $^2J(\text{PtH})$, и с помощью 1D gsNMQC-методики для $^1J(\text{CH})$. Химический сдвиг ^{195}Pt приведен относительно внешнего стандарта Na₂PtCl₆/D₂O ($\delta = 0$ м. д.). Величина изотопного эффекта рассчитана по формуле: $^1\Delta^{13/12}\text{C}(^{195}\text{Pt}) = \delta^{12}\text{C}(^{195}\text{Pt}) - \delta^{13}\text{C}(^{195}\text{Pt})$, где $\delta^{13}\text{C}(^{195}\text{Pt})$ – химический сдвиг ядер платины, связанных с изотопом ^{13}C , определенный по результатам GBIS-NMQC-эксперимента, а $\delta^{12}\text{C}(^{195}\text{Pt})$ – химический сдвиг ядер платины, связанных с изотопом ^{12}C , определенный по результатам обычного NMQC-эксперимента. Все измерения проведены при комнатной температуре.

универсальна и может быть использована для исследования мультиспиновых систем, содержащих фрагмент X–Y–¹H, где X и Y ЯМР активные ядра со спином 1/2. Длительность накопления при концентрации образца 0.05 М (активная концентрация с учетом естественного содержания изотопов $1.65 \cdot 10^{-4}$) составляет порядка 1 ч, что делает его весьма привлекательным для практического использования.

Работа выполнена при частичной поддержке Международной Соросовской Программы образования в области точных наук (ISSEP), грант а98–1675.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mann B.E. In: Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance. Chichester; N.Y.; Brisbane; Toronto; Singapore: Wiley, 1996. V. 5. P. 3400–3413.
- Pregosin P.S. Ibid. V. 4. P. 2549–2558.
- Kupce E., Lukevics E., Wrackmeyer B. // Magn. Reson. Chem. 1994. V. 32. № 6. P. 326–329.
- Meier E.J.M., Kozminski W., von Philipsborn W. // Ibid. 1996. V. 34. № 1. P. 89–92.
- Mitchenko S.A., Ananikov V.P., Beletskaya I.P. et al. // Mendeleev Commun. 1997. № 4. P. 130–131.
- Bax A., Griffey R.H., Hawkins B.L. // J. Magn. Reson. 1983. V. 55. № 2. P. 301–315.
- Hurd R.E., John B.K. // Ibid. 1991. V. 91. № 3. P. 648–653.
- Wrackmeyer B., von Locquenghien H.K., Kupce E. et al. // Magn. Reson. Chem. 1993. V. 31. № 1. P. 45–50.
- Kalinowski H.-O., Berger S., Braun S. Carbon-13 NMR Spectroscopy. Chichester: Wiley, 1988. 792 p.
- Pregosin P.S. Transition Metal Nuclear Magnetic Resonance. Amsterdam; Oxford; N.Y.; Tokyo: Elsevier, 1991. P. 238.
- Ismail I.M., Kerrison S.J.S., Sadler P.J. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980. V. 23. P. 1175–1176.
- Groning O., Elding L.I. // Inorg. Chem. 1989. V. 28. № 17. P. 3366–3372.