

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НОВОСИБИРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ».

Физический факультет

Кафедра общей физики

Савосин Илья Борисович

КУРСОВАЯ РАБОТА

**Исследование методом ЭПР соединения хлорида меди с 2-(6-(3,5-диметил-
1H-пиразол-1-ил)пиримидин-4-ил)фенолом**

Электромагнитный практикум, 2 курс, группа №19303

Научный руководитель:

к.ф.-м.н. А.Ю. Комаровских

Оценка научного руководителя

«_____» _____ 20__ г.

Преподаватель практикума

к.ф.-м.н. А.А. Симонов

Оценка преподавателя практикума

«_____» _____ 20__ г.

Куратор практикума:

к.т.н. В.Т. Астрелин

Итоговая оценка

«_____» _____ 20__ г.

Новосибирск 2020

Аннотация

Целью настоящей работы является исследование магнитных свойств методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) комплексного соединения хлорида меди(II) с 2-(6-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)пиримидин-4-ил)фенолом. При помощи спектрометра Varian E-109 были получены спектры порошкообразного образца при комнатной температуре в X- и Q-диапазонах частот. Спектр характеризуется спином $S=1/2$, главные значения g-тензора равны $g_{xx} = 2,249(1)$; $g_{yy} = 2,050(1)$; $g_{zz} = 2,050(1)$. Парамагнетизм молекул кристалла обусловлен атомом меди в состоянии Cu^{2+} в искаженном тетраэдрическом окружении. Методом ЭПР произведена оценка числа парамагнитных частиц в образце соединения. Количество парамагнитных частиц соответствует числу молекул, рассчитанному из массы навески образца и молекулярной массы соединения.

Ключевые слова: электронный парамагнитный резонанс, парамагнетик, спектр ЭПР, g-фактор, X-диапазон частот, Q-диапазон частот.

Содержание

Введение.....	4
Теоретическая часть.....	4
Описание экспериментальной установки.....	8
Результаты эксперимента и их обсуждение.....	10
Выводы.....	14
Список литературы.....	14

Введение

В настоящее время актуальны работы по синтезу и исследованию координационных соединений с лигандами, являющимися производными органических соединений природного происхождения. К примеру, производные пиразола, привлекают к себе внимание из-за их применения в качестве лекарственных средств, а также пестицидов. Другим классом важных соединений являются производные пиримидина, которые не только встречаются в нуклеиновых кислотах, но и содержатся во многих препаратах таких, как барбитураты и лекарства от ВИЧ. Настоящая работа посвящена исследованию методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) комплексного соединения хлорида меди(II) с 2-(6-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)пиримидин-4-ил)фенолом. Известно, что комплексные соединения меди(II) с пиримидин и пиразол содержащими лигандами демонстрируют биологическую и каталитическую активность. Но данное соединение представляет интерес не только с точки зрения потенциальной биологической и каталитической активности, но и с точки зрения возможности управляемого структурного изменения – переноса протона – под действием света в области УФ диапазона. Ранее для комплекса хлорида цинка(II) с 2-(6-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил-пиримидин)4-ил)фенолом с помощью метода фотолюминесценции и квантово-химических расчётов показано наличие внутримолекулярного фотопереноса протона в возбужденном состоянии и термически активированной замедленной флуоресценции как в лиганде, так и в комплексе [1].

Теоретическая часть

Вещества, атомы, ионы или молекулы которых обладают отличными от нуля магнитными моментами и взаимодействие между которыми пренебрежимо мало, называются парамагнетиками. В отсутствие магнитного поля магнитные моменты частиц направлены хаотически, что приводит к тому, что парамагнетик не намагничен. Парамагнетиками являются свободный электрон;

атом, ион или молекула с нечётным числом электронов; атом, ион или молекула с чётным числом электронов, дающих ненулевой суммарный магнитный момент.

Магнитный момент атомного ядра меньше магнитного момента электрона, поэтому вклад в магнитные свойства вещества с большим приближением определяется магнитными моментами электронов [2, стр. 6]. Магнитные свойства электрона характеризуются орбитальным магнитным моментом электрона μ_l и собственным магнитным моментом электрона μ_s . Электрон обладает также орбитальным моментом импульса L_s и собственным (спиновым) моментом импульса S_s .

Орбитальный магнитный момент электрона:

$$\mu_l = \beta\sqrt{l(l+1)} \quad (1)$$

Здесь β – магнетон Бора, l – орбитальное квантовое число.

Орбитальный момент импульса электрона:

$$L_s = \hbar\sqrt{l(l+1)} \quad (2)$$

Здесь \hbar – постоянная Планка.

Собственный магнитный момент электрона:

$$\mu_s = 2\beta\sqrt{s(s+1)} \quad (3)$$

Здесь s – спиновое квантовое число.

Собственный момент импульса электрона:

$$S_s = \hbar\sqrt{s(s+1)} \quad (4)$$

Гиромагнитное отношение γ – отношение магнитного момента электрона к моменту импульса электрона:

$$\gamma = -g\frac{e}{2mc} \quad (5)$$

Здесь e – элементарный электрический заряд, m – масса электрона, c – скорость света, g – безразмерная величина гиромагнитного отношения, называемая g-фактором [3, стр. 3].

Можно заметить, что g -фактор, характеризующий орбитальное движение электрона, равен 1, а в случае спина g -фактор равен примерно двум (2,0023 для свободного электрона) [3, стр. 9].

Если в атоме больше одного электрона, то суммарный орбитальный $\vec{L} = \sum \vec{L}_s$ и суммарный собственный $\vec{S} = \sum \vec{S}_s$ моменты всех электронов складываются, образуя полный момент импульса атома \vec{J} , модуль которого принимает значения $\hbar\sqrt{J(J+1)}$, где J – квантовое число, принимающее значения $L+S, L+S-1, \dots, |L-S|$. Тогда g -фактор атома вычисляется по формуле Ланде, оценивающей влияние орбитального и спинового движения электронов атома на полный момент импульса атома:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \quad (6)$$

Здесь L – суммарный орбитальный момент импульса атома, S – суммарный собственный (спиновый) момент импульса атома [4].

Таким образом, образец парамагнитного вещества обладает магнитным моментом, складывающимся из магнитных моментов всех парамагнитных частиц (атомов, ионов, молекул), входящих в состав вещества. Парамагнетик, размещённый в постоянном магнитном поле, намагничивается, т.к. приобретает ненулевой суммарный магнитный момент из-за ориентации магнитных моментов парамагнитных частиц вдоль направления вектора внешнего магнитного поля.

Проекция собственного момента импульса электрона S_{sz} на определённую ось z принимает дискретные значения:

$$S_{sz} = \hbar m_s \quad (7)$$

Здесь m_s – спиновое магнитное квантовое число, принимающее значения $\pm 1/2$.

Для проекций на ось z собственного магнитного момента и собственного момента импульса электрона также справедливо гиромагнитное отношение:

$$\mu_{sz} = \gamma S_{sz} = -g \frac{e}{2mc} \hbar m_s = -g \beta m_s \quad (8)$$

В случае, когда суммарный момент импульса $J = 1/2$, т.е. в случае наличия у парамагнитной частицы, находящейся в основном состоянии ($L = 0$), одного неспаренного электрона, частица с магнитным моментом μ приобретает в магнитном поле H , направленном вдоль оси z дополнительную энергию E , определяемую так же, как и для макроскопического магнитного диполя:

$$E = -\vec{\mu}_J \vec{H} = -\mu_{Jz} H = g\beta m_J H = \pm \frac{1}{2} g\beta H \quad (9)$$

Здесь m_J – полное магнитное квантовое число, принимающее в общем случае значения $-J, -J+1, \dots, J$, а в данном случае значения $\pm 1/2$ в силу $J = 1/2$, т.к. частица находится в основном состоянии.

Расщепление линий атомных спектров в магнитном поле называется эффектом Зеемана [3, стр. 4].

Все такие парамагнитные частицы распределятся по двум энергетическим уровням (рис. 1), разница между которыми составит:

$$\Delta E = g\beta H = h\nu \quad (10)$$

Здесь ν – частота СВЧ-излучения, при которой происходит переход парамагнитной частицы между двумя соседними энергетическими уровнями. В общем же случае парамагнитные частицы с полным моментом импульса J распределяются по $2J + 1$ энергетическим уровням.

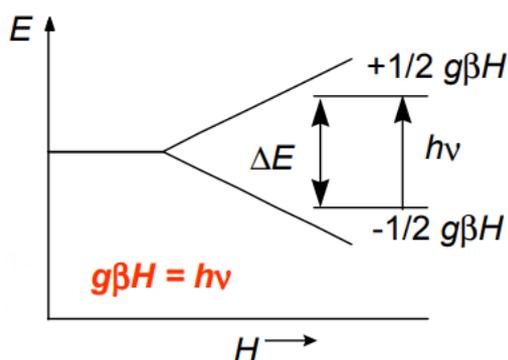


Рис. 1. Расщепление энергетического уровня электрона в зависимости от магнитного поля в простейшем случае парамагнитной частицы с одним неспаренным электроном [3, стр. 3]

Если в образце вещества, находящемся во внешнем магнитном поле H , большое количество парамагнитных частиц и можно считать, что система находится в

термодинамическом равновесии согласно закону распределения Больцмана [2, стр. 8] для характеристики заселённости двух соседних энергетических уровней с $\Delta m_s = \pm 1$, то справедливо соотношение:

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{g\beta H}{kT}\right) \quad (11)$$

Здесь N_1 – число парамагнитных частиц на более низком энергетическом уровне, N_2 – число парамагнитных частиц на более высоком энергетическом уровне, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура системы.

Если на данную систему парамагнитных частиц подать СВЧ-излучение, то при определённой энергии этого излучения парамагнитные частицы будут переходить между этими соседними энергетическими уровнями, а именно при энергии излучения, которая равна величине разности энергий ΔE между этими уровнями. Вероятности переходов снизу вверх и сверху вниз между уровнями для одной частицы одинаковы, но больше частиц в соответствии с приведённым выше соотношением находится на более низком энергетическом уровне, таким образом, поглощение системой энергии будет преобладать над излучением [3, стр. 5]. Явление резонансного поглощения электромагнитного излучения неспаренными электронами – электронный парамагнитный резонанс – было открыто Евгением Константиновичем Завойским в 1944 году.

Описание экспериментальной установки

В эксперименте использовался спектрометр Varian E-109 (рис. 2), который состоит из блока питания; источника радиочастотного излучения; электромагнита; системы подвода излучения к образцу; резонатора; устройства регистрации поглощения излучения.

Источником радиочастотного излучения является клистрон – специальная генераторная лампа. Клистрон является частью блока генератора сверхвысокочастотного излучения (СВЧ). В этот блок также входят стабилизатор частоты клистрона и аттенюатор для плавного изменения мощности излучения, подаваемого на образец.

Устройством, создающим магнитное поле, является электромагнит, позволяющий плавно изменять напряжённость магнитного поля, величина которой может достигать 15000 Гс.



Рис. 2 Общий вид спектрометра Varian E109: 1 – блок генератора СВЧ; 2 – волноводный тракт; 3 – электромагнит; 4 – блок питания; 5 – управления спектрометром; 6 – резонатор

В систему подвода излучения к образцу – волноводный тракт – входят волновод и резонатор. Волновод является металлической трубкой определённого сечения, по которой к образцу подаётся излучение. Для измерений в X-диапазоне частот применяется волновод, имеющий поперечное сечение, позволяющее передавать излучение с длиной волны 2,5 см, а для измерений в Q-диапазоне частот – волновод для передачи излучения с длиной волны 8 мм. Резонатор, непосредственно в котором находится образец, позволяет сконцентрировать излучение на образце. Резонатор с образцом находится между полюсами электромагнита в области однородного магнитного поля.

Специальный кристаллический детектор усиливает сигнал ЭПР, который затем поступает на устройство регистрации. Чтобы повысить чувствительность спектрометра, т.е. повысить отношение сигнал/шум, используется принцип высокочастотной модуляции, заключающийся в наложении на линейно меняющееся поле высокочастотного модулирующего поля, изменяющегося по синусои-

дальному закону с малой амплитудой. Тогда сигнал ЭПР преобразуется в первую производную кривой поглощения. Именно в виде первой производной кривой поглощения производится регистрация спектра ЭПР.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Образец исследуемого соединения представлял собой поликристаллический порошок. Были получены спектры ЭПР исследуемого соединения в X- и Q-диапазонах частот при комнатной температуре. В экспериментах в резонатор помещались одновременно ампула с образцом и ампула с 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом (далее – DPPH). DPPH является эталонным веществом с известным значением g-фактора, который равен 2,0036. Знание g-фактора и величины магнитного поля, соответствующего сигналу DPPH в спектре образца с этим эталоном, позволяет вычислить частоты, при которых были записаны спектры исследуемого вещества в X- и Q-диапазонах. Частоты составили 9,312(4) ГГц и 35,354(11) ГГц для X- и Q-диапазонов соответственно. Далее в программе WINEPR SimFonia были получены модели спектров в одном и втором диапазонах частот. Спектр ЭПР соединения в X-диапазоне частот (рис. 3) может быть отнесён к парамагнитному веществу со спином $S=1/2$ и анизотропным g-тензором, главные значения которого $g_{xx} = 2,250(4)$; $g_{yy} = 2,053(4)$; $g_{zz} = 2,053(4)$.

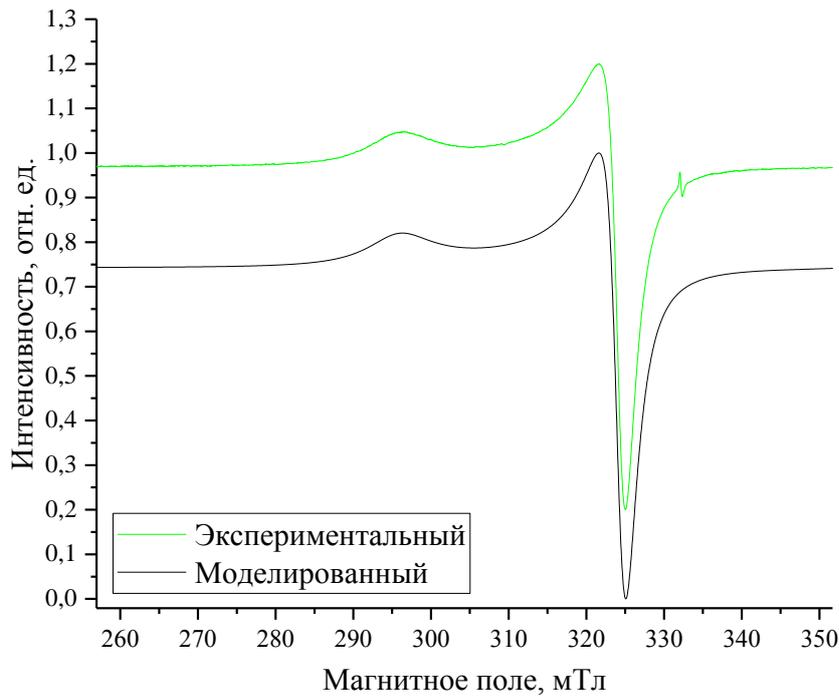


Рис 3. Экспериментальный и моделированный спектры ЭПР при частоте излучения 9,312(4) ГГц

Для более точного определения величин g_{xx} , g_{yy} , g_{zz} был промоделирован экспериментальный спектр полученный в Q-диапазоне частот (рис. 4). Расщепление сигналов, обусловленное анизотропией g-фактора, в Q-диапазоне будет примерно в 3,5 раза больше, чем в X-диапазоне, т.к. частоты этих диапазонов отличаются примерно в 3,5 раза – 35,354(11) ГГц и 9,312(4) ГГц соответственно. Моделированный спектр ЭПР в Q-диапазоне частот характеризуется следующими главными значениями $g_{xx} = 2,249(1)$; $g_{yy} = 2,050(1)$; $g_{zz} = 2,050(1)$ g-тензора. Погрешность определения главных значений g-тензора в X- и Q-диапазонах частот определяется главным образом шириной линии. Спин 1/2 соответствует одному неспаренному электрону на d-оболочке Cu в состоянии 2+. Найденные главные значения g-тензора являются типичными значениями для соединений меди (II), в которых медь находится в искаженном тетраэдрическом окружении (рис. 5).

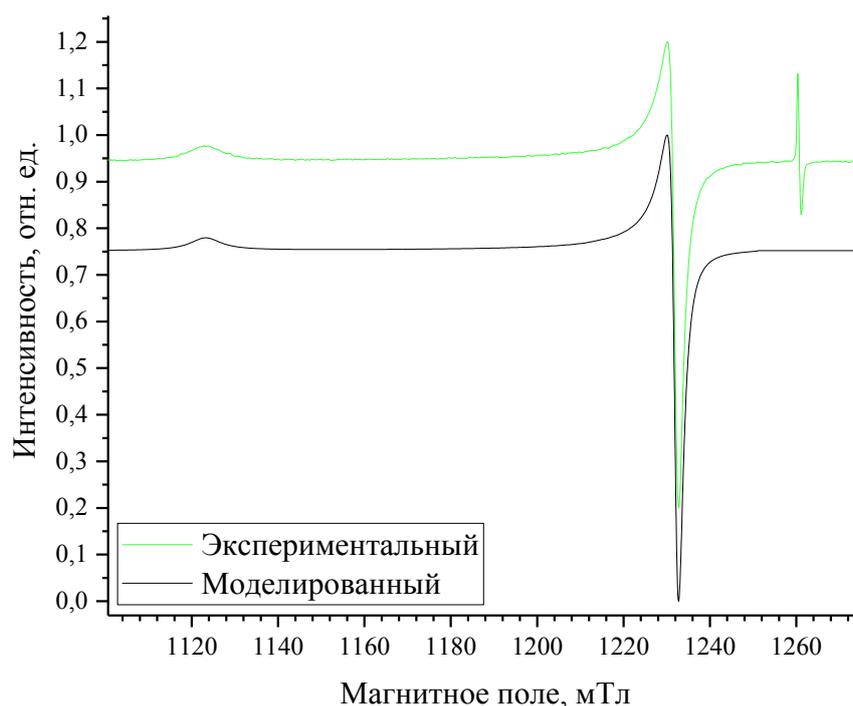


Рис 4. Экспериментальный и моделированный спектры ЭПР при частоте излучения 35,354(11) ГГц

Была произведена оценка количества парамагнитных молекул в образце, для чего в резонатор были помещены ампула с образцом исследуемого вещества и ампула с монокристаллом пентагидрата сульфата меди (II) ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), и был получен спектр ЭПР исследуемого вещества вместе с эталоном в X-диапазоне частот.

Эталон позволяет оценить количество парамагнитных молекул в образце исследуемого вещества, т.к. известна масса образца эталона, которая составила 0,0014(1) г, а также известна молярная масса эталона, которая равна 249,7 г/моль. Оценка количества молекул основана на том, что интегральная интенсивность спектра ЭПР (площадь под кривой поглощения излучения веществом) пропорциональна количеству поглощающих это излучение парамагнитных молекул вещества, тогда справедливо соотношение [5, стр. 502]:

$$\frac{N_1 g_1^2}{N_2 g_2^2} = \frac{I_1}{I_2} \quad (12)$$

Здесь N_1 – искомое число парамагнитных молекул в образце исследуемого вещества, g_1 – изотропное значение g-тензора исследуемого вещества, N_2 – число молекул в образце эталона, известное по соотношению между массой образца эталона и молярной массой эталона, g_2 – g-фактор $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, I_1 – интегральная интенсивность спектра исследуемого вещества, I_2 – интегральная интенсивность спектра эталона.

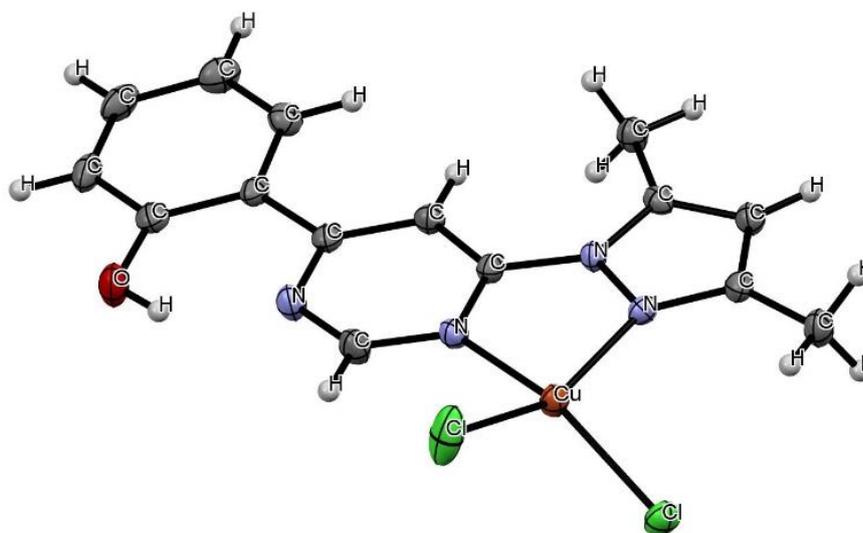


Рис. 5. Молекулярная структура соединения хлорида меди(II) с 2-(6-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)пириимидин-4-ил)фенолом в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью. Структура рассчитана при температуре 293К, эмпирическая формула $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{CuN}_4\text{O}$, пространственная группа $P\bar{1}$, $a=6,9210(3)$ Å, $b=9,8400(4)$ Å, $c=11,5990(5)$ Å, $\alpha=84,230(10)^\circ$, $\beta=74,710(10)^\circ$, $\gamma=87,160(10)^\circ$, $Z=2$. Рентгеноструктурные данные получены и расшифрованы к.х.н. Наумовым Дмитрием Юрьевичем, ИНХ СО РАН.

I_1 и I_2 найдены после нахождения площадей под кривыми поглощений, которые находятся двойным интегрированием каждого из двух спектров, т.к. спектр ЭПР представляет собой первую производную кривой поглощения.

Искомое число парамагнитных молекул N_1 в образце исследуемого вещества составило $2,52(20) \cdot 10^{18}$ штук. Число парамагнитных молекул, найденное расчётным способом по соотношению между массой образца исследуемого вещества, которая составила $0,0017(1)$ г., и молярной массой вещества, равной $399,7$ г/моль, составило $2,56(15) \cdot 10^{18}$ штук. Полученные данные свидетельствуют об отсутствии значимого количества примесных соединений в образце.

Выводы

Методом ЭПР исследовано комплексное соединение хлорида меди (II) с 2-(6-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)пиримидин-4-ил)фенолом при комнатной температуре. Спектр ЭПР характеризуется спином $S=1/2$, главные значения g -тензора $g_{xx} = 2,249(1)$; $g_{yy} = 2,050(1)$; $g_{zz} = 2,050(1)$. Парамагнетизм вещества обусловлен ионом меди Cu^{2+} в искаженном тетраэдрическом окружении.

Методом ЭПР произведена оценка числа парамагнитных частиц в образце соединения. Количество парамагнитных частиц соответствует числу молекул рассчитанному из массы образца и молекулярной массы соединения, что указывает на отсутствие значимого количества примесей в образце.

Список литературы

1. A. S. Berezin, K. A. Vinogradova, V. P. Krivopalov, E. B. Nikolaenkova, V. F. Plyusnin, A. S. Kupryakov, N. V. Pervukhina, D. Y. Naumov, M. B. Bushuev Excitation Wavelength Dependent Emission and Delayed Fluorescence in a Proton Transfer System // Chem. Eur. J. – 2018. – V. 24. – P. 12790 –12795. URL: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/chem.201802876> (дата обращения: 7.12.2020).
2. ЭПР-спектроскопия, электрохимические и комбинированные методы анализа : учеб.-метод. пособие / [А. Н. Козицина, А. В. Иванова, Ю. А. Глазырина, А. Н. Цмокалюк, А. В. Ивойлова, А. С. Петров ; под общ. ред. Ю. А. Глазыриной] ; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2018. – 60 с. URL: <https://labrador-expert.ru/wp-content/uploads/2018/10/EPR-spektrometriya.pdf> (дата обращения: 6.12.2020).
3. Метод электронного парамагнитного резонанса. А. Н. Осипов. Электронный информационно-образовательный портал ВолгГМУ. URL: https://elearning.volgmed.ru/pluginfile.php/15048/mod_resource/content/2/ЭПР_Осипов.pdf (дата обращения: 6.12.2020).

4. Множитель Ланде. Википедия. URL:

https://ru.wikipedia.org/wiki/Множитель_Ланде (дата обращения: 6.12.2020).

5. Дж. Вертц, Дж. Болтон. Теория и практические приложения метода ЭПР. Под ред. Л. А. Блюменфельда. Перевод с английского. Москва: «Мир», 1975 г. 550 с.