

NMR-spektroskopi og det periodiske system

^1H og ^{13}C NMR-spektroskopi anvendes rutinemæssigt i organisk kemi, men næsten alle grundstoffer i det periodiske system har en spin-isotop, som kan studeres med NMR-spektroskopi.

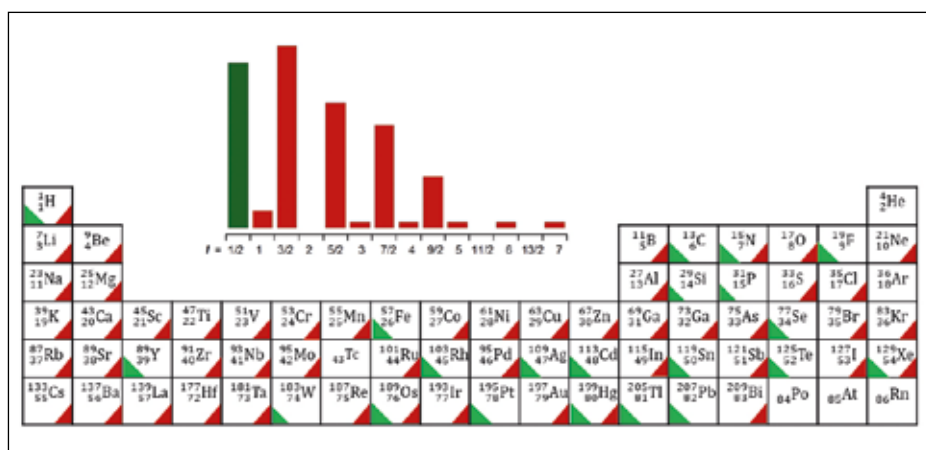
Af Jørgen Skibsted, Laboratoriet for Faststof NMR Spektroskopi af Uorganiske Materialer, Institut for Kemi og Interdisciplinært Nanoscience Center (iNANO), Aarhus Universitet

Væskefase 'nuclear magnetic resonance' (NMR) spektroskopi er i dag en af de vigtigste analysemetoder inden for organisk kemi til strukturbestemmelse af molekulære forbindelser. Her udnyttes oftest spin-isotoperne ^1H , ^{13}C og ^{15}N , hvorfra strukturerne bestemmes ud fra deres kemiske skift og indbyrdes spin-spin vekselvirkninger, som kan detekteres i én- eller multidimensionale korrelationsspektre.

NMR-spektroskopi er mindre udbredt i strukturanalyser af faste stoffer, hvilket reflekterer, at teknikken normalt ikke kan give samme strukturelle information, som opnås med røntgen-diffraktionsteknikker for krystallinske forbindelser. Det kemiske skift og andre spin-vekselvirkninger afhænger primært af spin-kernernes nærmeste omgivelser og giver derfor primært information om nær-ordenen for den observerede spin-kerne. Dette har den fordel, at amorfe forbindelser detekteres på lige fod med krystallinske faser, og faststof NMR-spektroskopi kan dermed give et vigtigt supplement til den information, som opnås med røntgendiffraktion og andre analyseteknikker for faste stoffer.

Spin-isotoper i det periodiske system

Både væskefase og faststof NMR-spektroskopi begrænser sig ikke til de mest studerede ^1H , ^{13}C og ^{15}N spin-isotoper inden for den organiske kemi, idet stort set alle grundstoffer i det periodiske system har en eller flere isotoper med et NMR-aktivt kernespin, figur 1. Disse spin-isotoper kan opdeles i spin- $\frac{1}{2}$ kerner og isotoper med et kernespin $I > \frac{1}{2}$,



Figur 1. Udsnit af det periodiske system, hvor atom-massetallet for den spin-isotop, der oftest studeres med NMR-spektroskopi, er angivet for de enkelte grundstoffer. Grundstoffer med en spin- $\frac{1}{2}$ isotop er angivet med grønt, mens kvadrupolkernerne er markeret med rødt. Fordelingen af spin-isotoper for de udvalgte grundstoffer er også vist.

de såkaldte kvadrupolkerner. Spektre af spin- $\frac{1}{2}$ kerner domineres af kemisk skiftvekselvirkningen, der primært afhænger af elektrontætheden omkring spin-kernen. Denne vekselvirkning kan beskrives med en kemisk skift tensor, som indeholder en isotrop og anisotrop del, der beskriver den rumlige tredimensionelle natur af elektronernes skærmning af spin-kernen.

For kvadrupolkerner er kernens ladningsfordeling ikke sfærisk symmetrisk, hvilket giver anledning til kvadrupolvekselvirkningen, som repræsenterer koblingen mellem kernens spin og de omkringliggende elektriske feltgradienter. Størrelsen af denne kobling afhænger, udover spin-kernens nærmeste strukturelle omgivelser, af kvadrupolmomentet, Q , som er en isotop-specifik konstant. Kvadrupolvekselvirkningen er normalt den dominerende vekselvirkning for $I > \frac{1}{2}$ kerner i fast fase, og den kan være så kraftig, at resonanserne bliver så brede, at de ikke kan detekteres i et enkelt-puls NMR-eksperiment for pulverprøver. I væskefase ses kvadrupolvekselvirkningen ikke, da den udmidles af molekylernes tilfældige

bevægelser. Omkring 2/3 af de NMR aktive spin-isotoper, som i praksis kan studeres med NMR spektroskopi [1], er

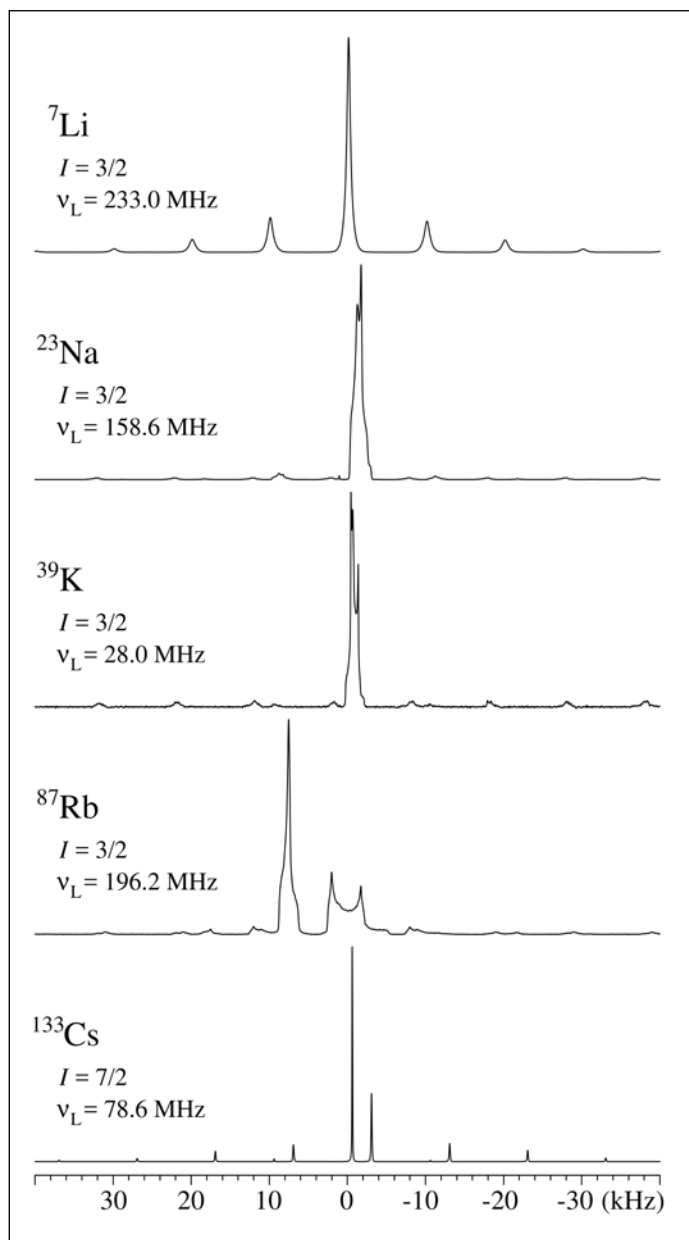
FT-Analysis becomes more Productive, Precise and Intuitive

BRUKER



The NEW INVENIO

Contact us for more details:
www.bruker.com/invenio



Figur 2. Faststof MAS NMR-spektre af M_2SO_4 -saltene for de mest studerede spin-isotoper af alkalimetallerne (M). Samtlige spektre er optaget ved 14.1 T, svarende til de angivne Larmorfrekvenser (ν_L), med anvendelse af den samme spinningsfrekvens, $\nu_R = 10.0$ kHz, og et udsnit på 80 kHz (spektral-bredde) er vist for hvert af spektrene.

kvadrupolkerner, hvor langt de fleste har et halvtalligt kernespin, figur 1. Enkelte grundstoffer har både en isotop med $I = 1/2$ og $I > 1/2$, for eksempel 1H ($I = 1/2$) og 2H ($I = 1$) samt ^{14}N ($I = 1$) og ^{15}N ($I = 1/2$), mens for eksempel tin har tre spin-isotoper med $I = 1/2$ (^{115}Sn , ^{117}Sn , ^{119}Sn), som alle i praksis kan studeres med NMR-spektroskopi.

Spin-isotopernes følsomhed i NMR-spektre

Hvor velegnet en spin-isotop er til NMR-spektroskopiske undersøgelser afhænger primært af kernespinnet (I), isotopens naturlige forekomst, det gyromagnetiske forhold (γ) samt kvadrupolmomentet (Q). Det gyromagnetiske forhold er en isotop-specifik konstant, som definerer resonansfrekvensen, $h\nu = -\gamma B_0/2\pi$, for en m , $m - 1$ overgang for spin-kernen i et statisk magnetfelt (B_0), hvor m er det magnetiske kvantetal. Det er denne konstant, som medfører, at grundstof-isotopene

har meget forskellige resonansfrekvenser og dermed oftest kan observeres i adskilte spektre. En undtagelse er for eksempel titans to spin-isotoper, ^{45}Ti ($I = 5/2$) og ^{49}Ti ($I = 7/2$), hvor forskellen i det gyromagnetiske forhold er så lille, at spektrene vil indeholde overlappende resonanser fra begge isotoper. Her kan resonanserne fra de to isotoper dog tilordnes ud fra deres naturlige forekomst og kvadrupolmoment, hvor sidstnævnte bestemmer resonansbredden i faststof NMR-spektre.

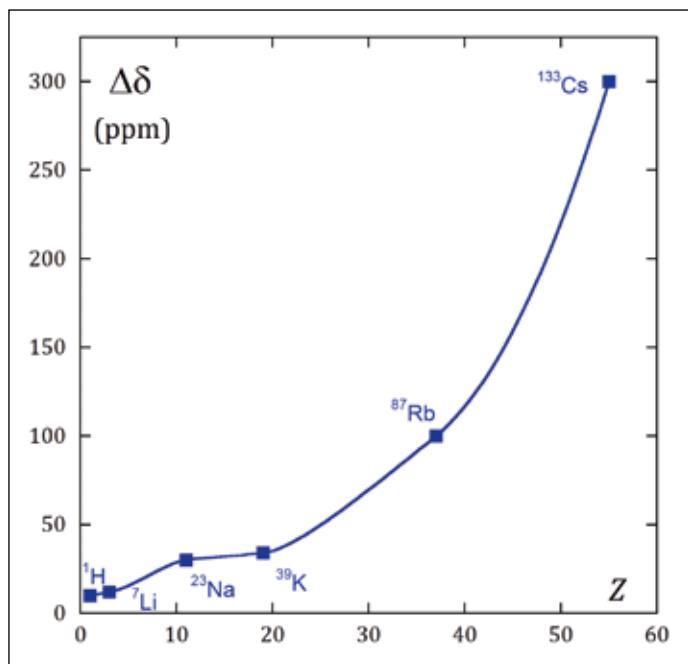
Følsomheden for en given spin-isotop i et NMR-eksperiment kan udtrykkes $D = \gamma^2 C(I(I + 1))$, den absolutte følsomhed [2], hvor C er spin-isotopens naturlige forekomst. Alternativt angives den relative følsomhed i forhold til den absolutte følsomhed for 1H , og en vurdering af denne er ofte nok til at afgøre, om det er værd at forsøge sig med et NMR-eksperiment for en given spin-isotop. For kvadrupolkerner skal man endvidere vurdere størrelsen af kvadrupolmomentet, idet linebredden af centralovergangen ($m = 1/2 \leftrightarrow m = -1/2$) for halvtalligt-spin kvadrupolkerner er proportional med $[Q^2(I(I + 1) - 3/4)]/[(2I - 1)^2]$.

NMR-parametre og periodicitet

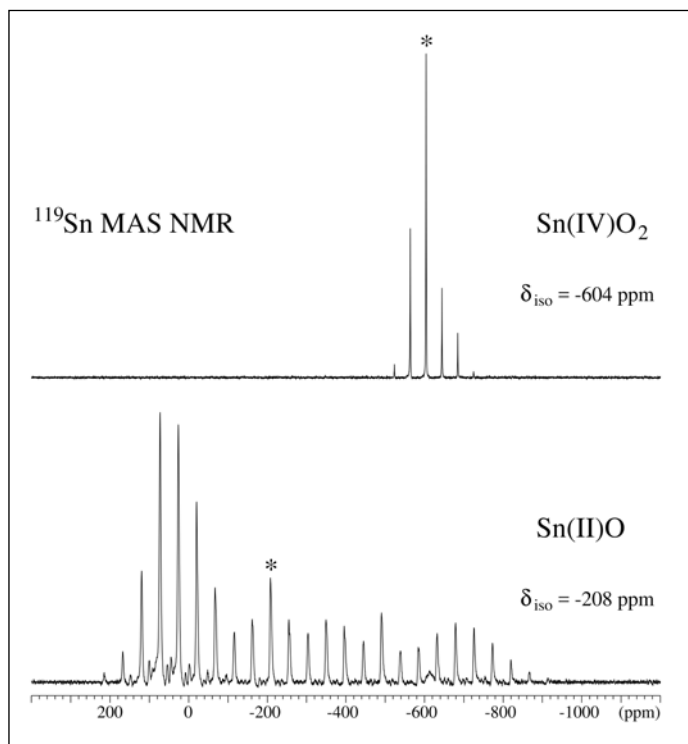
Da det er kernespinnet, som detekteres med NMR-spektroskopi, er der ikke en klar sammenhæng mellem kernespinnet og perioderne/grupperne i det periodiske system. Det samme er gældende for isotopernes øvrige kerneegenskaber (gyromagnetisk forhold og kvadrupolmoment), som det for eksempel fremgår af faststof NMR-spektrene af alkalimetalsulfaterne (M_2SO_4) i figur 2. Her ses der ikke nogen direkte sammenhæng mellem de enkelte spektre, selvom disse sulfater har meget lignende krystalstrukturer. Spektrene er optaget med magic-angle spinning (MAS) teknikken, som bruges i faststof NMR-spektroskopi til at reducere/udmilde linjeforbreddende vekselvirkninger. Dette opnås ved at rotere prøven hurtigt om en 'magisk vinkel' på 54.74° i forhold til det magnetiske felt, svarende til vinklen for rumdiagonalen i en kubus. Herved splittes meget brede resonanser for pulverprøver op i en centerlinje samt et antal rotationelle spinning sidebånd, adskilt i spektret med rotationsfrekvensen (ν_R). Hvert spektrum i figur 2 viser et spektralområde på 80 kHz, og for 7Li - og ^{133}Cs -isotoperne er det nok til at observere samtlige spinning sidebånd for alle enkelt-kvante overgange. For ^{23}Na , ^{39}K og ^{87}Rb derimod er spektralområdet domineret af centralovergangen ($m = 1/2 \leftrightarrow m = -1/2$), mens man kun ser et lille udsnit af spinning-sidebåndene fra satellit-overgangene ($m = \pm 1/2 \leftrightarrow m = \pm 3/2$), som i disse spektre har en bredde i MHz-området. Med undtagelse af 7Li NMR-spektret, viser spektrene tydeligt, at M_2SO_4 -saltene indeholder to krystallografisk forskellige M^+ sites.

Der er ikke nogen direkte sammenhæng mellem Larmorfrekvenserne ($h\nu_L = -\gamma B_0/2\pi$) og grundstoffernes periodicitet, dog er der en tendens til, at Larmorfrekvensen aftager med stigende atom-nummer. For kemiske forbindelser, som indeholder paramagnetiske ioner, kan den detekterede spin-kernes kobling med de frie, paramagnetiske elektroner foranledige et meget kraftigt bidrag til den kemiske skærmmning, som langt overstiger bidraget fra de diamagnetiske elektroners skærmmning. Hvis vi holder os til diamagnetiske forbindelser, så vil dispersionen i kemisk skift i høj grad afhænge af antallet af elektroner og dermed spin-isotopens atomnummer. For eksempel, for alkalimetallerne ses der således et stigende kemisk skiftområde for stigende periodenummer (atomnummer), som vist i figur 3, der bygger på kemiske skiftværdier for en række forskellige kemiske forbindelser bestemt med væskefase NMR [3].

I væskefase NMR kan det kemiske udvise en betydelig kon-



Figur 3. Observerede kemiske skift-områder ($\Delta\delta$) i væskefase NMR-spektroskopi for alkalimetallerne i kemiske forbindelser angivet som funktion af spin-isotopernes atomnumre (Z).



Figur 4. ^{119}Sn MAS NMR-spektre af SnO_2 og SnO optaget ved 9.39 T ($\nu_L = 149.0$ MHz) med anvendelse af spinningsfrekvenser på hhv. $\nu_R = 6.0$ kHz og $\nu_R = 7.0$ kHz. Stjerne markerer center-resonansen svarende til de isotrope ^{119}Sn kemiske skift.

centrationsafhængighed. For eksempel varierer ^{133}Cs kemiske skift for CsI med ca. 55 ppm, når koncentrationen ændres fra 0.1 til 3.0 mol/kg i vandig opløsning [4]. Endvidere er det kemiske skift også temperaturafhængigt, både i væske og faststof NMR, og temperatureffekten stiger generelt med øget antal elektroner og dermed atomnummeret. For ^{207}Pb resonansen i $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ændres det kemiske skift med $0.753 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ [5], hvilket ofte udnyttes i faststof NMR, hvor $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ bruges som

et 'NMR-termometer' til at kalibrere temperaturen i variabel-temperatur NMR-eksperimenter.

Hvis vi ser bort fra temperatur- og koncentrationseffekter, så afhænger det kemiske skift primært af elektrontætheden omkring spin-kernen og dermed grundstoffets oxidationstrin, nærmeste nabo-atomer og koordinationsforhold. Dertil kommer geometriske variationer, specielt for $I > 1/2$, hvor kvadrupol-koblingen kan være meget følsom overfor små ændringer i den lokale koordinationsgeometri. Som et eksempel, viser figur 4 faststof ^{119}Sn ($I = 1/2$) NMR-spektrene af SnO og SnO_2 , som har isotrope kemiske skift ved hhv. -208 og -603 ppm (relativt til resonansen for en 5% $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ opløsning i CH_2Cl_2) [6]. Disse kemiske skift er karakteristiske for Sn i oxidationstrin II og IV for tinforbindelser, hvor Sn er koordineret til oxygen. Lignende ^{119}Sn kemisk skift forskelle observeres for tinsulfiderne, SnS ($\delta_{\text{iso}} = -299$ ppm) og SnS_2 ($\delta_{\text{iso}} = -765$ ppm) [1]. Tin er i SnO_2 til stede i oktaedrisk koordinat med høj lokal symmetri af det elektroniske felt, hvilket giver anledning til en lille skjærmningsanisotropi, som ses i spektret ved tilstedeværelsen af få rotationelle spinning sidebånd, der samlet har en spektral bredde på ca. 200 ppm. For SnO er tin tilstede i kvadratisk pyramidal koordinat, som giver et kraftigt perturberet elektronfelt for tin-atomet, hvilket reflekteres i en kraftig skjærmningsanisotropi og spinning-sidebånd, der dækker et område på ca. 1100 ppm.

Et eksempel fra cementkemien

Tilstedeværelsen af en NMR aktiv spin-isotop for næsten alle grundstoffer, og det faktum at disse generelt har store forskelle i resonansfrekvens, har ført til, at faststof NMR-spektroskopi er meget udbredt inden for den uorganiske kemi og materialeforskning, hvor kerne-selektiviteten ofte kan frembringe simpel strukturel og kvantitativ information for komplekse systemer med mange forskellige faser tilstede. Et eksempel på dette er et studium af Portland cement med faststof ^{31}P NMR [7].

Portland cement består primært af calciumsilikaterne alit (Ca_3SiO_5) og belit (Ca_2SiO_4), calciumaluminaterne celit ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$) og ferrit ($\text{Ca}_2(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_5$) samt gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), hvor alle faser kan indbygge mindre mængder af gæst-ioner (for eksempel B^{3+} , F^- , Na^+ , Mg^{2+} , P^{5+} , S^{6+} , Cl^- , K^+ , Ti^{4+} , Cr^{3+}) fra enten urenheder i de mineralske udgangsmaterialer eller ikke-flygtige grundstoffer tilstede i brændstoffet, som bruges i cementovnen. Portland cement og cements hydratiseringsreaktioner studeres ofte med ^{29}Si ($I = 1/2$) og ^{27}Al ($I = 5/2$) NMR på grund af cements sammensætning, men spin-kernerne ^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{17}O , ^{19}F , ^{23}Na , ^{31}P , ^{33}S og ^{43}Ca har også været brugt i mere specifikke studier inden for cementforskningen [8].

Da man i begyndelsen af 1990'erne ikke længere måtte anvende kød- og benmel i dyrefoder på grund af risikoen for

Pipettecenteret

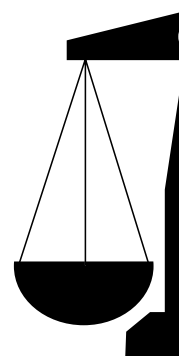
Kalibrering og service af alle fabrikater pipetter.

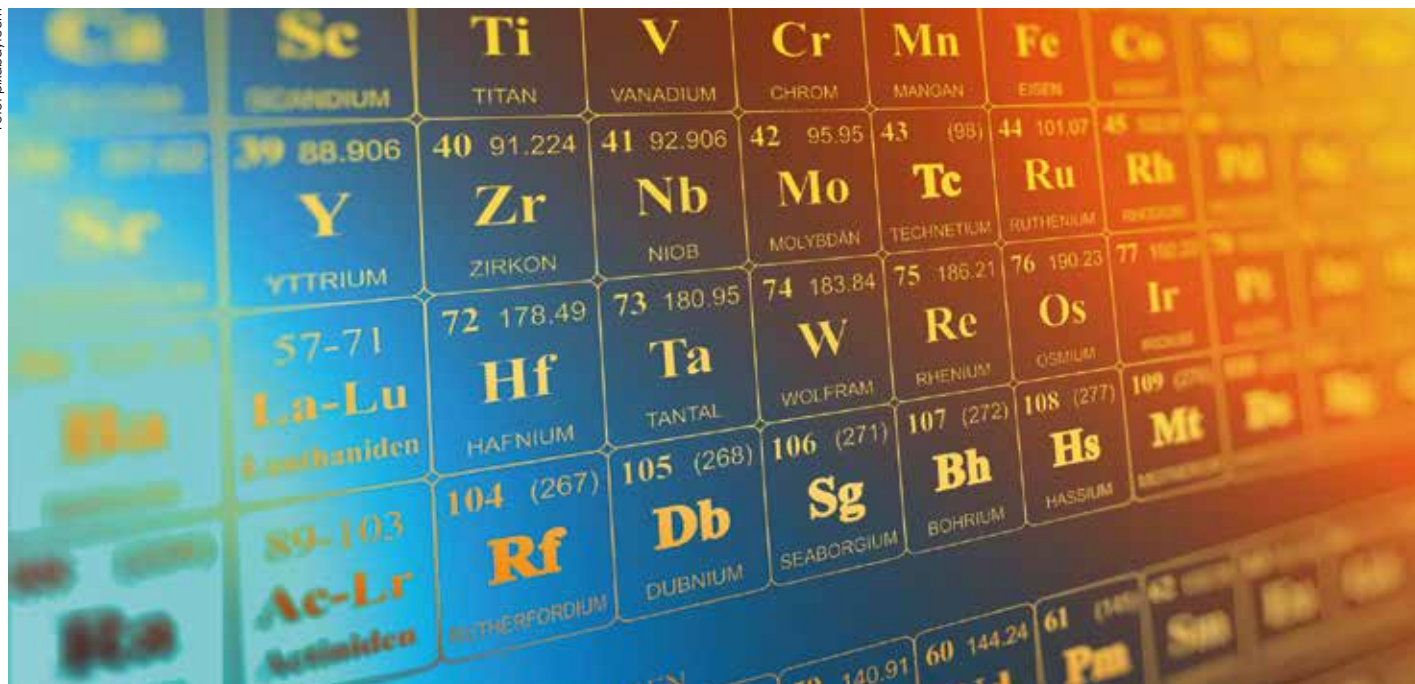
Vi kalibrerer både ved indsendelse eller på kundens adresse.

Salg af pipetter og laboratorie varer.

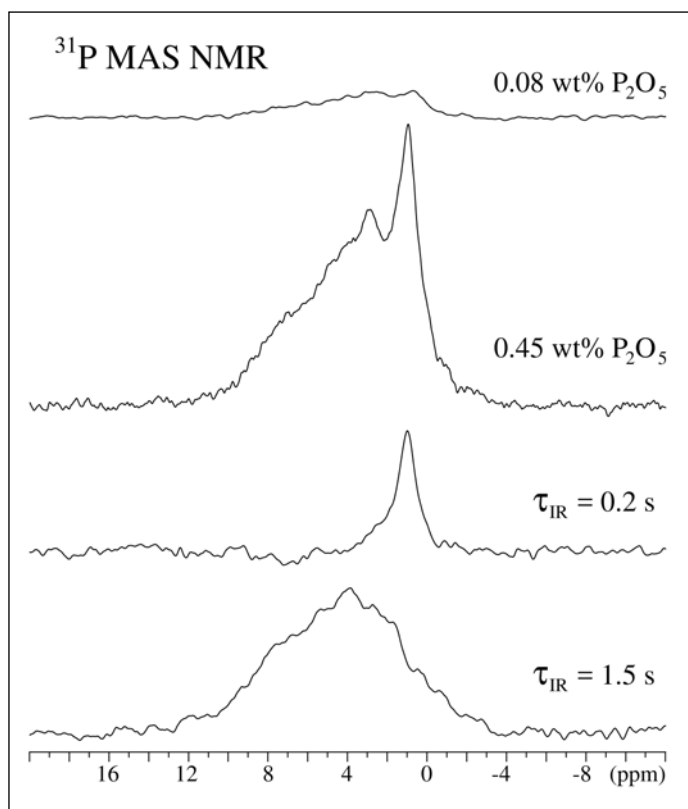


Pipettecenteret
Skovkanten 41 · 4700 Næstved
Tlf. 55 73 62 05 · Mobil 30 33 32 49
Email. nielslindgaard@stofanet.dk
www.pipettecenteret.dk





udbredelse af kogalskab, begyndte man i stedet at bruge det som brændstof i cementproduktion. Kød- og benmel indeholder en betydelig mængde fosfor, og spørgsmålet hvor denne fosfor ender, blev således rejst. Figur 5 viser ^{31}P MAS NMR-spektrene af to forskellige Portland-cementer produceret med og uden anvendelsen af kød- og benmel som brændsel. Spektrene udviser



Figur 5. ^{31}P MAS NMR-spektre (9.39 T) af to hvide Portland-cementer produceret uden og med anvendelse af kød- og benmel som brændstof i cementovnen og indeholdende fosformængder svarende til hhv. 0.08 wt% og 0.45 wt% P_2O_5 . De to nederste spektre er fase-korrigerede ^{31}P 'inversion-recovery' MAS NMR-spektre, der adskiller de to typer forfor-specier svarende til fosfor indbygget i belit (Ca_2SiO_4 , $\tau_{\text{IR}} = 0.2$ s) og alit (Ca_3SiO_5 , $\tau_{\text{IR}} = 1.5$ s).

en høj følsomhed, hvilket reflekterer, at ^{31}P spin-isotopen har 100 procent naturlig forekomst og ligeledes et højt gyromagnetisk forhold. For cementen produceret med kød- og benmel kan der identificeres en bred og en forholdsvis smal komponent. Disse to typer resonanser kan adskilles i et inversion-recovery NMR-eksperiment, da de har forskellige relaksationstider, og fra en bestemmelse af disse relaksationstider samt ud fra deres kemiske skift og resonansstruktur kunne det fastlægges, at fosfor indbygges i begge calciumsilikat-faserne, alit – den brede komponent og belit – den smalle resonans, ved substitution for silicium tetraedrisk koordineret til oxygen i disse forbindelser [7]. Spektrene viser dermed, at meget simple spektre kan opnås ved at udnytte den store spredning i gyromagnetisk forhold, og dermed Larmofrekvens, for spin-isotoperne i det periodiske system, og at dette kan give unik information om substitutionsmønstre og grundstoffer tilstede i små mængder i komplekse materialer.

E-mail:

Jørgen Skibsted: jskib@chem.au.dk

Referencer

1. K.J.D. Mackenzie, M.E. Smith, Multinuclear solid-state NMR of inorganic materials, Pergamon Press, 2002.
2. R.K. Harris, Nuclear magnetic resonance spectroscopy - a physicochemical view, Longman Scientific and Technical, 1983.
3. C. Brevard, P. Granger, Handbook of high resolution multinuclear NMR, John Wiley and Sons, 1981.
4. R.K. Harris, B.E. Mann, NMR and the periodic table, Academic Press, 1978.
5. A. Biecki, D.P. Burum, Temperature dependence of ^{207}Pb MAS spectra of solid lead nitrate. An accurate, sensitive thermometer for variable-temperature MAS. *J. Magn. Reson. Ser. A* **116**, 215- 220 (1995).
6. C. Cossement, J. Darville, J.-M. Gilles, J.B. Nagy, C. Fernandez, J.-P. Amoureux, Chemical shift anisotropy and indirect coupling in SnO_2 and SnO , *Magn. Reson. Chem.* **30**, 263-270 (1992).
7. S.L. Poulsen, H.J. Jakobsen, J. Skibsted, Incorporation of phosphorus guest ions in the calcium silicate phases of Portland cement from ^{31}P MAS NMR spectroscopy, *Inorg. Chem.* **49**, 5522-5529 (2010).
8. J. Skibsted, High-resolution solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy of Portland cement-based systems. Chapter 6 in: "A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials", Eds. K. Scrivener, R. Snellings, B. L. Lothenbach, CRC Press, pp. 213-286 (2016).