

---

## Ćwiczenie G

### Pomiary momentów magnetycznych jąder boru $^{10}\text{B}$ i $^{11}\text{B}$ metodą NMR w wodnych roztworach tetrafluoroboranów

---

Dr hab. Włodzimierz Makulski, sala 149-10, e-mail:wmakul@chem.uw.edu.pl, tel: 8220211 w. 227

#### **Cel:**

wyznaczenie wartości momentów magnetycznych izotopów boru  $^{10}\text{B}$  i  $^{11}\text{B}$  metodą NMR z pomiaru widm  $^{10}\text{B}$  i  $^{11}\text{B}$  oraz  $^{19}\text{F}$  NMR. Wyznaczenie procentowego rozpowszechnienia izotopów boru z widma  $^{19}\text{F}$  NMR.

#### **Wstęp**

##### *Izotopy*

Izotopy to odmiany pierwiastków chemicznych z jednakową liczbą protonów  $Z$ , lecz różną liczbą neutronów  $N$  w jądrach. Względna liczbę atomów danego izotopu, odniesioną do ogólnej liczby atomów wszystkich izotopów pierwiastka i wyrażoną w procentach, nazywamy względną częstością występowania (abundancją) danego izotopu. Własności fizyko-chemiczne poszczególnych izotopów tego samego pierwiastka nie są jednakowe, ze względu na wpływ różnicy mas atomowych. Największą różnicę obserwuje się we własnościach izotopów lekkich pierwiastków, dla których względna różnica mas jest większa niż dla pierwiastków średnich i ciężkich. Zjawiska tego rodzaju nazywamy efektami izotopowymi. Można je obserwować w różnych dziedzinach fizyki, chemii i biologii. Najczęściej mówimy o efektach izotopowych w kinetyce reakcji chemicznych oraz spektroskopii różnych rodzajów. Różnice mas izotopów powodują występowanie niewielkich różnic w ich reaktywności. Nie ma to wpływu na kierunek reakcji chemicznych ale wpływa na szybkość tych reakcji. Analogicznie różnice masowe wywołują izotopowe przesunięcia linii widmowych oraz zmianę widma energetycznego cząsteczek. Różnice właściwości określane przez te efekty pozwalają na przeprowadzenie rozdziału izotopów i ustalenie ich zawartości w mieszaninach izotopowych. Występowanie izotopów komplikuje obliczenia chemiczne (stechiometria), powodując, że masy atomowe a także cząsteczkowe nie są liczbami całkowitymi ale ułamkowymi.

##### *Przesunięcia izotopowe w widmach*

Przesunięcia linii spektralnych obserwujemy w widmach atomowych a jego pochodzenie opisują dwa efekty: zwykły masowy oraz szczególny efekt objętościowy. Ten drugi ma miejsce w przypadku ciężkich pierwiastków. Analogiczne efekty obserwuje się również w oscylacyjnych i rotacyjnych widmach cząsteczek. I tak widma rotacyjne cząsteczek wieloatomowych interpretuje się stosując metodę podstawienia izotopowego. Zmiana masy atomu w cząsteczce powoduje zmianę jej momentu bezwładności co pociąga za sobą zmianę stałych rotacyjnych i uzewnętrznia się w zmianach odstępów między pasmami w widmie rotacyjnym.

Efekty izotopowe powszechnie obserwuje się w widmach magnetycznego rezonansu jądrowego NMR. Mogą to być efekty obserwowane w wartościach przesunięcia chemicznego  $\delta$  albo w stałych sprzężenia spinowo-spinowego  $J$ . Wynikają one z obecności różnych izotopów charakteryzowanych poprzez liczbę spinową jądra i jego spin, wyrażony poprzez współczynnik żyromagnetyczny. Wygląd widm jest także pochodną rozpowszechnienia naturalnego poszczególnych jąder czyli ich abundancji. Najtrudniej zaobserwować pierwszorzędowy efekt w przesunięciu chemicznym, tj. taki

jaki występuje w pomiarze różnych jąder magnetycznych jednego pierwiastka. Z drugiej strony łatwo rejestrujemy widma z drugorzędowymi efektami izotopowymi. Dobrym przykładem są tutaj satelity węglowe w widmach protonowych różnych substancji organicznych. Drugorzędowy efekt izotopowy zapisujemy w tym przypadku jako  $^1\Delta\delta^1\text{H}(^{12}\text{C},^{13}\text{C})$  gdzie jedynka przed symbolem oznacza, że pomiędzy mierzonym sygnałem protonowym ( $^1\text{H}^{12}\text{C}$ ) a średnią ważoną z położenia satelitów węglowych ( $^1\text{H}^{13}\text{C}$ ) jest jedno wiązanie chemiczne. Wartości te są zwykle ujemne. W tabeli podano dane spektroskopowe dla popularnych nuklidów wykorzystywanych w technice NMR.

### Momenty magnetyczne jąder atomowych

Jądra atomowe poszczególnych izotopów charakteryzują się różnymi wartościami momentów magnetycznych  $\mu$  oraz różnymi kwantowymi liczbami spinowymi  $I$ . Jeśli jądro posiada spin zerowy ( $I=0$ ) to nie ma momentu magnetycznego. Tego rodzaju jądra są parzysto-parzyste i momenty nukleonów sumują się do zera, np.:  $^4\text{He}$ ,  $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ ,  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{32}\text{S}$ ,  $^{34}\text{S}$ ,  $^{40}\text{Ar}$ . Dla takich jąder nie można zarejestrować widm NMR. Własności magnetyczne jąder atomowych można wyrażać w magnetonach jądrowych  $\mu_N$  albo w układzie SI w  $\text{A m}^2$ ; jako współczynniki  $g_I$  jądra lub współczynniki żyromagnetyczne  $\gamma$ . Spektroskopia NMR pozwala wyznaczać wartości momentów magnetycznych metodą porównawczą. Niektóre jądra traktujemy jako wzorcowe jeśli ich momenty są dobrze udokumentowane i znane z dobrą dokładnością, np.  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$  i  $^3\text{He}$ .

Tabela. 1.

Własności magnetyczne jąder wykorzystywanych w NMR

	Moment, magnetyczny $\mu/\mu_N$	$\gamma/10^7\text{T}^{-1}\text{s}^{-1}$	$I$	$\nu/\text{MHz}$	Naturalna abundancja %
$^1\text{H}$	4.837353570	26.7522128	$\frac{1}{2}$	100.000000	99.8885
$^2\text{H}$	1.21260077	4.10646	1	15.350609	0.0115
$^3\text{H}$	5.159714367	28.5349779	$\frac{1}{2}$	106.663974	-
<b><math>^{10}\text{B}</math></b>	<b>2.0792055</b>	<b>2.8746786</b>	<b>3</b>	<b>10.743658</b>	<b>19.9</b>
<b><math>^{11}\text{B}</math></b>	<b>3.4710308</b>	<b>8.5847044</b>	<b><math>\frac{3}{2}</math></b>	<b>32.083974</b>	<b>80.1</b>
$^{14}\text{N}$	0.57100428	1.9337792	1	7.226317	99.632
$^{15}\text{N}$	-0.49049746	-2.71261804	$\frac{1}{2}$	10.136767	0.368
$^{19}\text{F}$	+2.628868(8)	25.181	$\frac{1}{2}$	94.094011	100.00
$^{47}\text{Ti}$	-0.93294	-1.5105	$\frac{5}{2}$	5.637534	7.44
$^{49}\text{Ti}$	-1.25201	-1.51095	$\frac{7}{2}$	5.639037	5.41
$^{115}\text{Sn}$	-1.5915	-8.8013	$\frac{1}{2}$	32.718749	0.34
$^{117}\text{Sn}$	-1.73385	-9.58879	$\frac{1}{2}$	35.632259	7.68
$^{119}\text{Sn}$	-1.81394	-10.0317	$\frac{1}{2}$	37.290632	8.59
$^{129}\text{Xe}$	-1.347494	-7.452103	$\frac{1}{2}$	27.810186	26.44
$^{131}\text{Xe}$	0.8931899	2.209076	$\frac{3}{2}$	8.243921	21.18
$^{199}\text{Hg}$	0.87621937	4.8457916	$\frac{1}{2}$	17.910822	16.87
$^{201}\text{Hg}$	-0.7232483	-1.788769	$\frac{3}{2}$	6.611583	13.18

$^{203}\text{Tl}$	2.80983305	4.8457916	$\frac{1}{2}$	57.123200	29.524
$^{205}\text{Tl}$	2.83747094	15.6921808	$\frac{1}{2}$	20.920599	70.476

### Wyznaczenie stosunku izotopowego $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ w roztworach wodnych tetrafluoroboranów

W naszym przypadku eksperyment polega na sporządzeniu roztworów wodnych ( $\text{D}_2\text{O}$ ) tetrafluoroboranu sodowego  $\text{NaBF}_4$  a następnie pomiarze widm  $^{10}\text{B}$ ,  $^{11}\text{B}$  i  $^{19}\text{F}$  NMR wysokiej zdolności rozdzielczej. Różnica częstości rezonansowych obserwowana w widmie fluorowym spowodowana jest drugorzędowym efektem izotopowym  $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ , który obserwujemy na jądrach fluorowych. Wartości na osi odciętych w widmach wyrażamy w ppm oraz Hz w skali absolutnej.

### Sprzęt laboratoryjny i odczynniki

waga analityczna  
 probówka NMR z korkiem 1 szt  
 naczynko wagowe 1 szt.  
 pipetki szklane + „smoczki”  
 woda destylowana  
 $\text{D}_2\text{O}$   
 Tetrafluoroboran sodowy,  $\text{NaBF}_4$

### Wykonanie ćwiczenia

Ćwiczenie wykonujemy w ramach jednego spotkania pracownianego. Na początku realizujemy przepis analityczny oraz pomiar NMR. W naczynkach wagowych odważamy po ok. 10-20 mg badanych substancji t.j.  $\text{NaBH}_4$  lub  $\text{NaBF}_4$  w wodzie deuterowanej. Następnie należy odpipetować po ok. 0.3 ml tak przygotowanych roztworów do dwóch probówek NMR o symbolach PP-528m (dostosowane do pomiarów w spektrometrze o częstotliwości protonowej 500MHz).

Pomiar NMR wykonujemy kolejno na spektrometrze 500 MHz.

Ustawić temperaturę sondy na  $25^\circ\text{C}$ , wybrać standardowe parametry pomiarowe dla jądra  $^1\text{H}$  lub  $^{19}\text{F}$ , wyregulować jednorodność pola magnetycznego i zarejestrować widmo stosowne widmo NMR. W pomiarze uwzględnić czasy relaksacji fluorowej w roztworach wodnych boranów.

Na podstawie różnicy przesunięć chemicznych oraz multipletowości zidentyfikować wszystkie sygnały widoczne w widmach NMR. Zmierzyć różnicę częstości pomiędzy sygnałami multipletów w Hz oraz przeprowadzić pomiar ich powierzchni (całkowanie).

W drugiej części ćwiczenia następuje wspólne omówienie wszystkich uzyskanych wyników w poszczególnych podgrupach oraz sposobu wykonania sprawozdania przez studentów.

### Sprawozdanie

W sprawozdaniu zamieścić krótki opis przygotowania próbki, oraz kompletne zestawienie wartości przesunięć chemicznych wyrażonych w ppm i Hz oraz pól powierzchni sygnałów NMR. Na tej podstawie należy obliczyć abundancje jąder  $^{10}\text{B}$  i

$^{11}\text{B}$  w badanych związkach chemicznych, wielkość efektu izotopowego oraz stałe sprzężenia spinowo-spinowego  $^1J(^{10}\text{B}, ^{19}\text{F})$ ,  $^1J(^{11}\text{B}, ^{19}\text{F})$  w tetrafluoroboranie sodowym. Należy obliczyć wartości współczynników magnetogirycznych jąder  $\gamma(^{10}\text{B})$  i  $\gamma(^{11}\text{B})$  względem współczynnika  $\gamma(^{19}\text{F})$ . W opisie należy uwzględnić dane literaturowe dotyczące rozpowszechnienia izotopów w przyrodzie oraz ocenić poprawność postępowania analitycznego.

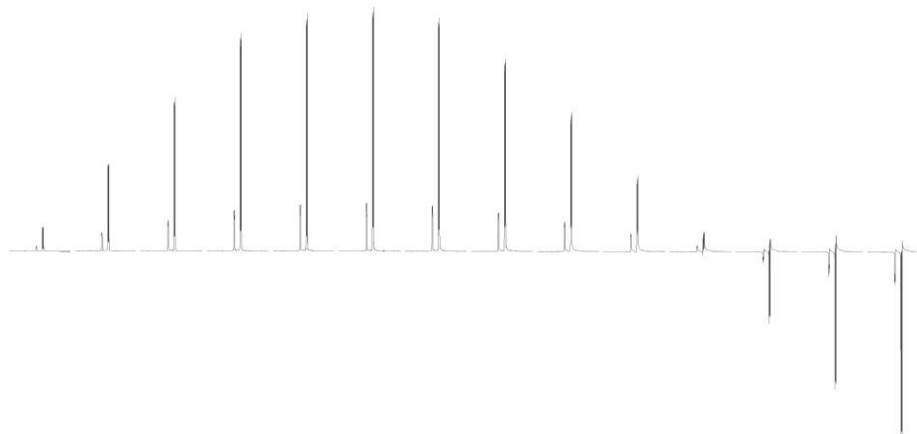
### Część metodyczna (wskazówki dla prowadzącego)

Aby uniknąć redukcji natężenia linii widmowej na skutek niecałkowitej relaksacji jąder magnetycznych należy określić przynajmniej orientacyjnie czasy relaksacji jądrowej poszczególnych sygnałów oraz dobrać odpowiednio długi czas zwłoki pomiędzy impulsami d1.

W pierwszej kolejności wykonujemy kalibrację pulsu  $90^\circ$  badanych jąder na konkretnej sondzie NMR a następnie wyznaczamy czasy relaksacji T1 jąder  $^{19}\text{F}$  w jonach  $^{10}\text{BF}_4^-$  oraz  $^{11}\text{BF}_4^-$ .

#### Rysunek 1.

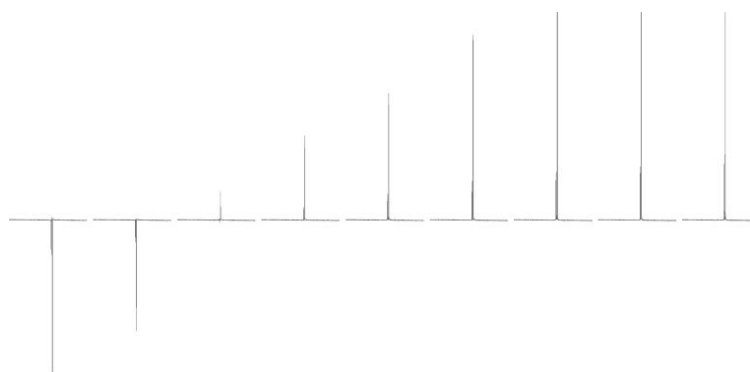
Kalibracja pulsu  $^{19}\text{F}$  dla sondy „sw5” 500MHZ w badanej próbce  $\text{NaBF}_4$  w  $\text{D}_2\text{O}$ .



Dla wartości  $\text{tpwr}=56$  wielkość pulsu  $90^\circ$  wynosi  $16\mu\text{s}$ .

#### Rysunek 2.

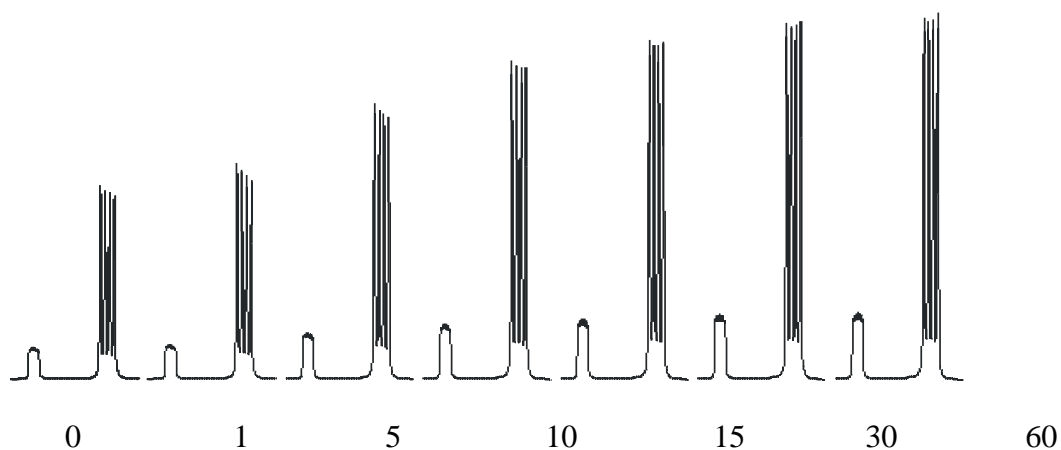
Wyznaczenie czasów relaksacji jąder  $^{19}\text{F}$  w jonach boranowych metodą odwrócenia i powrotu.



Wyznaczone wartości czasów relaksacji jąder fluoru wyniosły  $T1(^{10}\text{BF}_4^-)=8.07\text{ s}$  i  $T1(^{11}\text{BF}_4^-)=6.1\text{ s}$ .

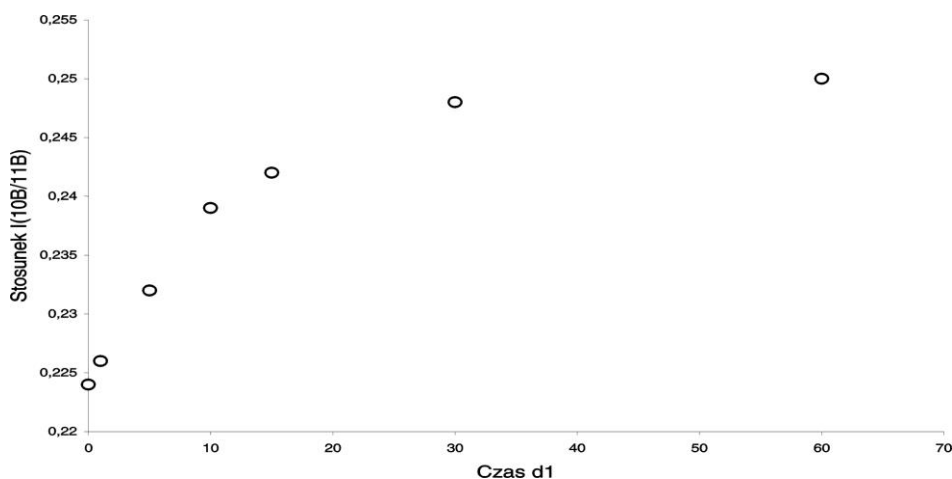
Wpływ czasu zwłoki  $d1$  na stosunek intensywności sygnałów sprawdzono wykonując serię widm przyjmując różne czasy  $d1$ : 0,1,5,10,15,30 i 60 s.

Rysunek 3.



Rysunek 4.

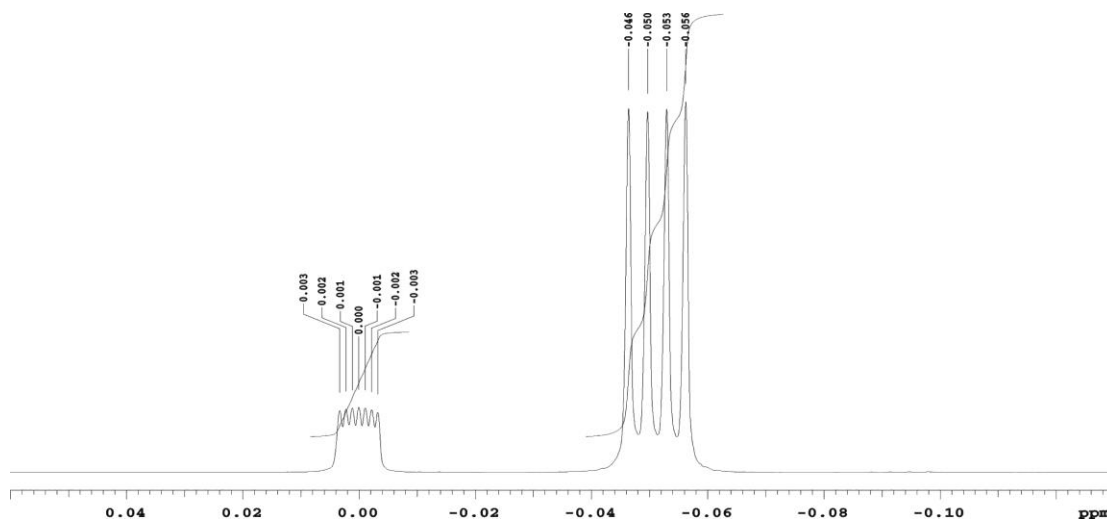
Zależność stosunku intensywności sygnałów  $S=I(^{10}\text{BF}_4^-)/(^{11}\text{BF}_4^-)$  w funkcji czasu zwłoki  $d1$ .



Właściwa rejestracja widma o wysokim stosunku sygnału do szumu  $s/n$  następuje z czasem zwłoki  $\sim 60\text{ s}$ .

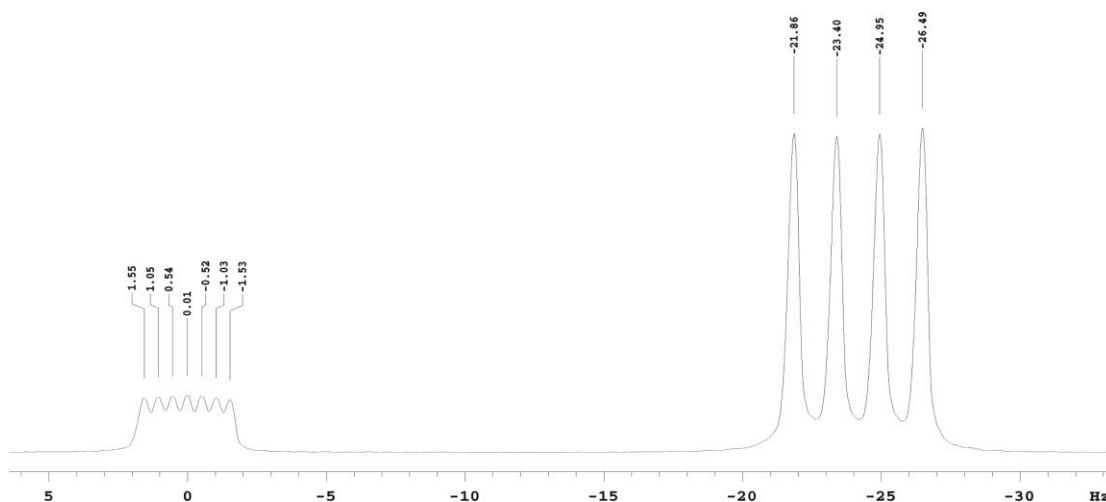
Rysunek 5.

Widmo  $^{19}\text{F}$  NMR (470 MHz) roztworu tetrafluoroboranu sodowego w  $\text{D}_2\text{O}$ . Różnica częstości rezonansowych spowodowana jest drugorzędowym efektem izotopowym  $^1\Delta\delta^{19}\text{F}(^{10/11}\text{B})$ .



*Rysunek 6.*

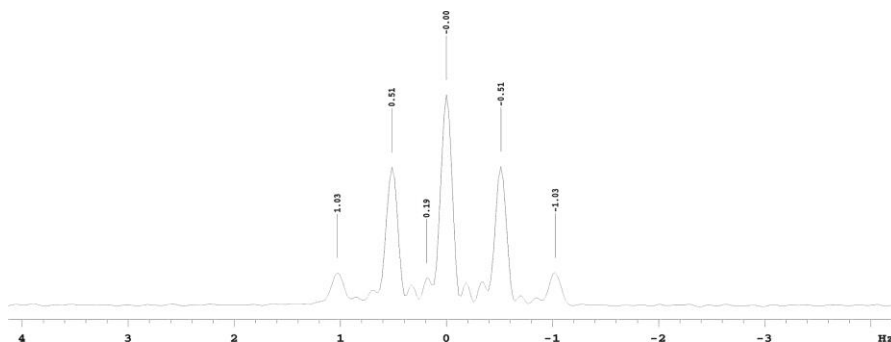
Widmo jak na rysunku 5, przedstawione za skalą podaną w Hz do odczytu wartości rozszczenia linii rezonansowych.



Odczytane z widma  $^{19}\text{F}$  rozszczenia linii rezonansowych fluoru nie pozwalają na dokładne określenie stałych sprzężenia spinowo-spinowego pomiędzy sprzęgającymi się jądrami. Dlatego przeprowadzono dodatkowe pomiary widm jąder  $^{10}\text{B}$  oraz  $^{11}\text{B}$  badanego roztworu. Zapisane na dysku komputera widma są odtwarzane i następuje pomiar właściwych stałych J. Obydwa widma wykazują poprawne rozdzielanie multipletów sygnałów rezonansowych.

*Rysunek 7.*

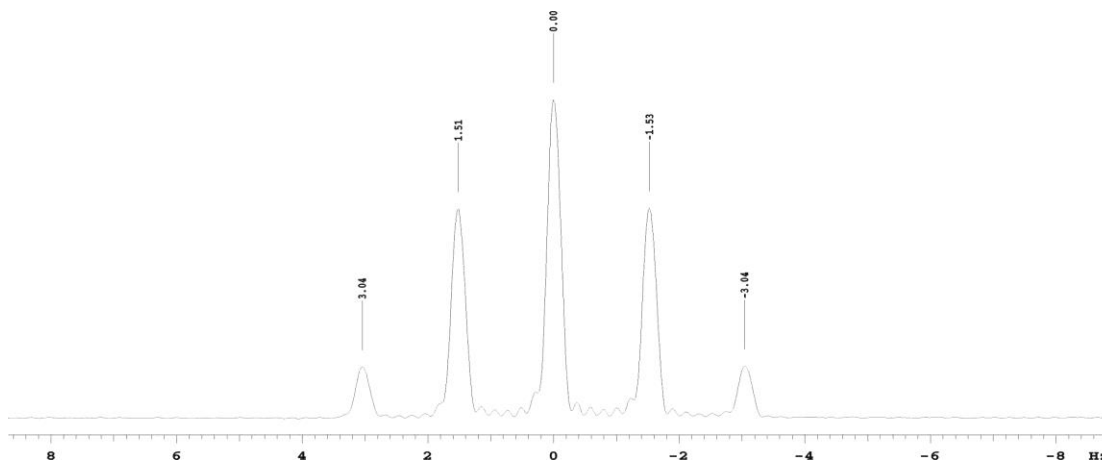
Widmo  $^{10}\text{B}$  NMR (53.782 MHz) roztworu tetrafluoroboranu sodowego w  $\text{D}_2\text{O}$ .



Z widma odczytujemy wartość stałej sprzężenia spinowo-spinowego  $1J(^{19}\text{F}, ^{10}\text{B})=0.51$  Hz.

Rysunek 8.

Widmo  $^{11}\text{B}$  NMR (160.614 MHz) roztworu tetrafluoroboranu sodowego w  $\text{D}_2\text{O}$ .



Z widma odczytujemy wartość stałej sprzężenia spinowo-spinowego  $1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B})=1.52$  Hz. Porównanie z wartościami literaturowymi dowodzi pewnej rozbieżności wyników [Lit. odpowiednio 0.9 i 2.8 Hz].

Porównując dwie częstotliwości rezonansowe dla dwóch jąder atomowych w związku chemicznym rozpuszczonym w dowolnym rozpuszczalniku, możemy obliczyć moment magnetyczny wybranego jądra względem innego traktowanego jako wzorzec.

Posługujemy się prostą zależnością:

$$\mu_X^z = \frac{\nu_X}{\nu_Y} \cdot \frac{(1-\sigma_Y)}{(1-\sigma_X)} \cdot \frac{I_X}{I_Y} \mu_Y^z \quad (1)$$

gdzie  $\sigma$  oznacza stałe ekranowania jąder atomowych obdarzonych liczbami spinowymi  $I_{X,Y}$ , które są badane. W naszym przypadku możemy oszacować wartości momentów jądrowych  $^{10}\text{B}$  i  $^{11}\text{B}$  względem wartości momentu dipolowego jądra  $^{19}\text{F}$ . Korzystamy z wyników zamieszczonych w poniższej tabeli.

Tabela 2.

Wartości częstotliwości i ekranowania jąder  $^{19}\text{F}$ ,  $^{11}\text{B}$  i  $^{10}\text{B}$  w wodnych roztworach  $\text{NaBF}_4$ .

Częstotliwość rezonansowa $^{10}\text{B}$	przesunięcie chemiczne $^{10}\text{B}$	ekranowanie jądra $^{10}\text{B}$
53.78330032	-1.7 ppm	112.5 ppm

Częstotliwość rezonansowa $^{11}\text{B}$	160.6140168	przesunięcie chemiczne $^{11}\text{B}$	-1.7 ppm	ekranowanie jądra $^{11}\text{B}$	112.6 ppm
Częstotliwość rezonansowa $^{19}\text{F}$	470.9691595	przesunięcie chemiczne $^{19}\text{F}$	-150.17 ppm	ekranowanie jądra $^{19}\text{F}$	339.87 ppm
	470.9691353		-150.17 ppm		339.87 ppm

Obliczenia możemy wykonać bez korekty na ekranowanie jąder atomowych (wartości zafałszowane przez ekranowanie elektronowe) i z korektą na ekranowanie (wartości prawdziwe dla czystych jąder).

Na podstawie wyników możemy ocenić jak duży jest wkład od ekranowania na wyznaczane wielkości fizyczne. Wartości przesunięć chemicznych przeliczamy na ekranowanie jąder atomowych dodając wkład od podatności magnetycznej objętościowej rozcieńczonego roztworu wodnego, tj. 3.00 ppm a następnie biorąc tak uzyskaną wartość z przeciwnym znakiem i obliczając ekranowanie w skali absolutnej względem wzorców:  $^{19}\text{F} - \sigma(^{19}\text{F}, \text{CFCl}_3) = 192.7$  ppm oraz  $^{10}\text{B} = \sigma(^{10}\text{B}, \text{BF}_3\text{OEt}_2) = 110.8$  ppm oraz  $^{11}\text{B} - \sigma(^{11}\text{B}, \text{BF}_3\text{OEt}_2) = 110.9$  ppm.

### Wymagania:

Wielkości opisujące momenty magnetycznych jąder atomowych: moment magnetyczny jąder atomowych  $\mu/\mu_N$ , współczynnik gI jądra atomowego, współczynnik magnetogiryczny jądra  $\chi_X$ . Tablice wartości momentów N.J. Stone'a.

### Literatura:

A.Ejchart, A.Gryff-Keller, "NMR w cieczech. Zarys teorii i metodologii", OWPW, Warszawa, 2004.

P.W. Atkins, "Chemia Fizyczna", PWN Warszawa, 2001

J.A.Iggo, „NMR: Spectroscopy in Inorganic Chemistry”, Oxford University Press, 2004.

P.J.Hore, "Nuclear Magnetic Resonance", Oxford, 2001.

M.Zanger, G.Moyna, Journal of Chemical Education, 82(9), 1390 (2005).

J.W.Akitt, Journal of Magnetic Resonance, 3, 411 (1970).

Jackowski K., Makulski W., Szyprowska A., Antušek A., Jaszuński M., Jusélius J., „NMR shielding constants in  $\text{BF}_3$  and magnetic dipole moments of  $^{10}\text{B}$  and  $^{11}\text{B}$  nuclei”, J. Chem. Phys., 130, 044309 (2009).

Stone, N.J. Table of Nuclear Magnetic Dipole and Electric Quadrupole Moments, 2014, IAEA Nuclear Data Section, Vienna International Centre, Vienna, Austria.

<http://www-nds.iaea.org/publications>

### Film z wykonania ćwiczenia na you tube:

<https://youtu.be/RwYRVubUngg>