

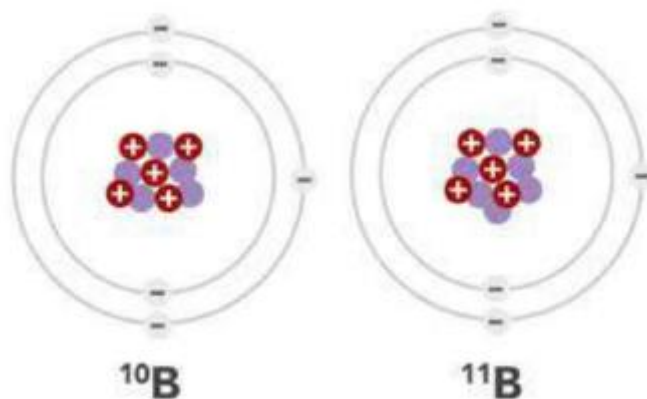
MISURARE IL RAPPORTO ISOTOPICO DEL BORO $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ USANDO LA SPETTROSCOPIA ^1H NMR 60MHZ

Introduzione

La spettroscopia NMR è ampiamente usata in tutte le branche della chimica per via delle sue potenti capacità di risoluzione della struttura e la natura intrinsecamente quantitativa di questa tecnica. Questa è tipicamente introdotta nel curriculum di chimica organica con la discussione focalizzata sui nuclei con un numero di spin quantico nucleare, I , di $\frac{1}{2}$ (i.e. ^1H e ^{13}C). Tipicamente, i nuclei quadrupolari sono specializzati e richiedono sonde più avanzate per rilevare il segnale. Quindi, sono riservate a corsi inorganici più avanzati.

In questo esperimento, impieghiamo un metodo indiretto semplice per studenti universitari dei primi anni per misurare accuratamente la distribuzione degli isotopi del boro rilevando gli atomi di idrogeno direttamente legati agli atomi. Mentre gli isotopi del boro sono NMR attivi e potrebbero essere osservati a diverse frequenze di risonanza (vedi tabella 1), non è possibile registrare gli spettri per entrambi gli isotopi in un singolo esperimento 1D NMR. Mentre entrambi gli esperimenti NMR per ^{10}B e ^{11}B sono stati effettuati e studiati separatamente, è soltanto tramite l'accoppiamento di nuclei comuni che entrambi i nuclei possono essere osservati contemporaneamente.

Quindi lo spettro ^1H NMR del boridruro di sodio viene registrato e gli effetti dei nuclei di boro sullo spettro risultante saranno usati come sonda di osservazione indiretta per calcolare il rapporto isotopico $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$.



Background

Fondamentale per la riuscita dell'esperimento è il fatto che il ^{10}B e il ^{11}B sono NMR attivi e hanno differenti numeri di spin quantici nucleari (tabella 1). Quindi ogni isotopo di boro dividerà i nuclei ^1H in BH_4^- diversamente.

Il pattern di split atteso può essere calcolato usando la regola $2In+1$, dove I è il numero quantico di spin e n è il numero di nuclei.

Gli studenti conoscono probabilmente la regola di n+1 usata per predire il pattern di split in uno spettro ^1H NMR che è derivato dalla regola $2In+1$. Siccome I è $\frac{1}{2}$ per i nuclei ^1H , l'equazione si semplifica in $n+1$.

Table 1. Properties of Selected NMR-Active Nuclei^[3]

Isotope	I	Gyromagnetic Ratio (γ) ^a	% Natural Abundance	Larmor Frequency ^b
^1H	$\frac{1}{2}$	26.7522	99.99	400.00
^{13}C	$\frac{1}{2}$	6.7282	1.07	100.58
^{10}B	3	2.8747	19.90	42.98
^{11}B	$\frac{3}{2}$	8.5847	80.10	128.34

^aGyromagnetic ratios are in units of $10^7 \text{ rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$.

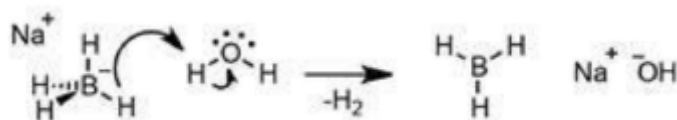
^bLarmor frequencies in MHz at a magnetic field of 9.4 T.

Per questo esempio in particolare, n è 1 per entrambi i casi poiché c'è solo un nucleo di B nella molecola di boridruro. Quindi, l'isotopo ^{10}B , con $I=3$, dividerà i nuclei ^1H accoppiati in un eptetto ($2 \times 3 \times 1 + 1$) mentre l' ^{11}B , con $I=3/2$, risulterà in un quartetto ($2 \times 3/2 \times 1 + 1$). A causa delle costanti di accoppiamento nettamente diverse tra un protone e due isotopi di boro, tutti gli 11 picchi saranno risolti e integrare i segnali individuali sarà semplice. Confrontando la somma delle aree dell'eptetto (19B) con le aree combinate del quartetto (11B) otterremo la distribuzione isotopica di due isotopi di boro.

Procedura

Il boridruro di sodio (50mg) è stato pesato in un vial e disciolto in D_2O (1.0 ml). La soluzione risultate è stata miscelata delicatamente per dare una soluzione trasparente. Circa 0.7 ml di questa soluzione sono stati poi trasferiti in un tube NMR.

Nota: il coperchio dovrebbe essere ventilato per prevenire un aumento della pressione dovuto alla produzione lenta di idrogeno gassoso dato che il NaBH_4 reagisce lentamente con D_2O .



Lo spettro ^1H NMR è stato poi acquisito utilizzando uno spettrometro NMR NMReady-60 utilizzando dei parametri di acquisizione standard 1D (16 scan). Per calcolare il rapporto isotopico, il segnale dovrebbe essere integrato individualmente e le aree del quartetto aggiunte insieme dato che sono quelle dell'eptetto. Dai totali, la percentuale relativa per ogni isotopo può essere calcolata.

Risultati

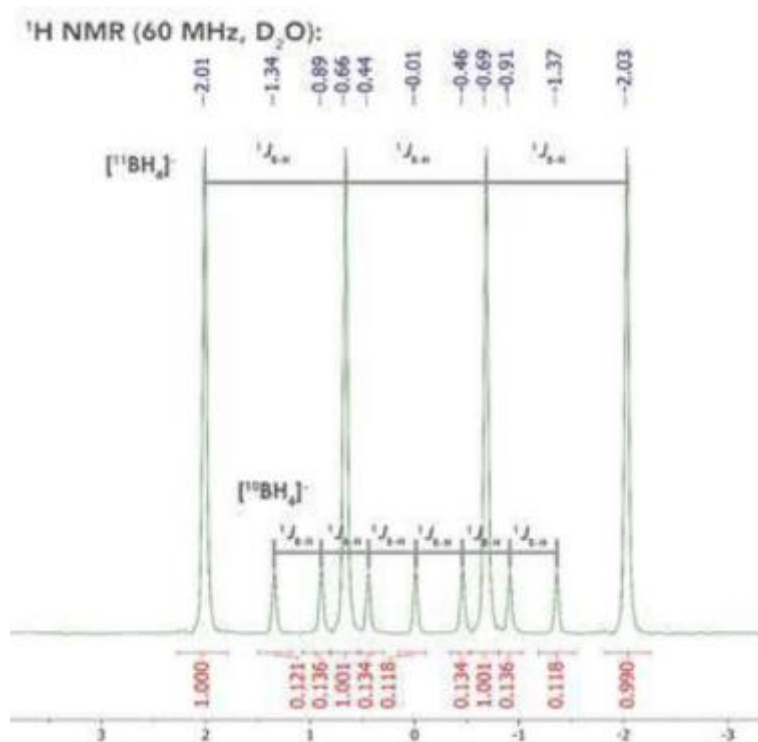


Figure 1. ¹H NMR Spectrum of NaBH₄ in D₂O.

Discussione

La figura 1 mostra lo spettro ¹H NMR a 60Hz del NBH₄ nella D₂O. Lo spettro consiste in un grande quartetto 1:1:1:1 (¹J_{BH} = 80.6 Hz) e un eptetto 1:1:1:1:1:1:1 (¹J_{BH} = 27.0 Hz). Data la regola 2In+1:

$$^{11}\text{B}: (2 \times (3/2) \times 1) + 1 = 4$$

$$^{10}\text{B}: (2 \times 3 \times 1) + 1 = 7$$

Quindi il quartetto ci mostra il numero di idrogeni direttamente legati all'isotopo ¹¹B presente nel campione di boridruro di sodio mentre l'eptetto indica la quantità di atomi di idrogeno legati all'isotopo ¹⁰B. inoltre, questa attribuzione è in accordo con la costante di accoppiamento osservata. Le ¹J_{BH} sono proporzionali al rapporto giromagnetico della tabella 1: 80.6/27.0 = 3.

Poiché i sue segnali si sovrappongono, invece che sommare le multiplette tradizionalmente, integriamo ogni picco individualmente e li sommiamo.

$$\text{Totale integrazione del quartetto } [^{11}\text{BH}_4]^- = 3.992$$

$$\text{Totale integrazione dell'eptetto } [^{10}\text{BH}_4]^- = 0.897$$

$$\text{Integrazione totale} = 3.992 + 0.897 = 4.889$$

$$\%^{11}\text{B} = (3.992/4.889) \times 100 = 81.65\%$$

$$\%^{10}\text{B} = (0.897/4.889) \times 100 = 18.34\%$$

Il rapporto determinato sperimentalmente di 81.7:18.3 per ¹¹B/¹⁰B è molto in accordo con il rapporto conosciuto di 80.1:19.9.

Conclusioni

In questo esperimento il rapporto isotopico ¹¹B/¹⁰B è stato misurato con la spettroscopia ¹H NMR. Mentre questo non è un metodo universale che può essere applicato a ogni altro nucleo, l'esperimento fornisce

un'eccellente introduzione ai nuclei quadrupolari, cioè elementi con più di un nucleo attivo NMR, accoppiato con nuclei quadrupolari, e un'applicazione unica dell'esperimento NMR al di là dell'elucidazione della struttura.

Accessibilità dei dati

I dati possono essere elaborati direttamente sull'NMReady-60 e stampati e/o esportati direttamente su un'USB o su una cartella di rete dove possono essere rielaborati usando software di terzi.