

# Spinpolarisierte Strukturen und Festkörper-NMR-Spektroskopie paramagnetischer Verbindungen\*\*

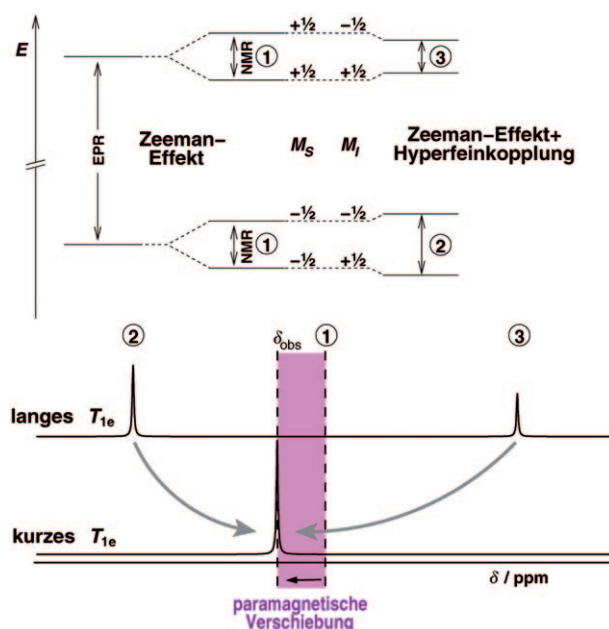
Jörn Schmedt auf der Günne\*

Festkörperstrukturen · Magnetische Eigenschaften ·  
NMR-Spektroskopie · Spindichte

**F**estkörper-NMR-Spektroskopie an paramagnetischen Verbindungen hat eine lange Tradition. Wichtige Beiträge stammen von berühmten Wissenschaftlern wie McConnell,<sup>[1a]</sup> Fermi<sup>[1b]</sup> oder Van Vleck<sup>[1c]</sup> und sind gut ein halbes Jahrhundert alt. Es ist gar nicht leicht, deren Beiträge nach Fachrichtungen aufzuteilen, weil EPR- und NMR-Spektroskopie, Magnetochemie und Quantenmechanik zu einer Einheit verschmelzen. Hochaufgelöste Festkörper-NMR-Spektroskopie gibt einen besonderen Blick auf die Spinstruktur der Materie, weil – anders als durch Messung der magnetischen Suszeptibilität – sehr kleine Spindichten auf atomarer Skala nachgewiesen werden können.<sup>[2,3]</sup> Derartige „Spindichtemessungen“ sind umfangreich in der Literatur dokumentiert, z. B. <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie an organischen Radikalen, metallorganischen Verbindungen oder anorganischen Koordinationsverbindungen.<sup>[3]</sup> Eine praktische Anwendung finden paramagnetische Verbindungen als Thermometer, weil die chemische Verschiebung einen einfachen Zusammenhang mit der Temperatur aufweist.<sup>[4]</sup> Auch unterschiedliche Lithium-Koordinationsphären ließen sich durch <sup>6</sup>Li-NMR-spektroskopische Messungen in Elektrodenmaterialien<sup>[5,6]</sup> nachweisen. Eine bereits gut untersuchte Verbindungsklasse sind die Cyanometallate vom Typ [Me(CN)<sub>6</sub>]<sup>n-</sup>, aus der auch die Verbindungen Cd<sub>3</sub>[Fe/Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O des hier präsentierten Beitrags von Lescouëzec et al. stammen.<sup>[7]</sup> Es ist zu erwarten, dass etwas Spindichte auch abseits des Fe<sup>III</sup>-Spinzentrums zu finden ist. Wie viel Spindichte „ausblutet“, die statische Fehlstruktur der Probe und ob Spinpolarisationsmechanismen auch über drei Bindungen hinweg aktiv sind, konnte von den Autoren mit <sup>13</sup>C-, <sup>15</sup>N- und <sup>113</sup>Cd-NMR-Spektroskopie geklärt werden. Anhand des Beitrags von Lescouëzec et al.<sup>[7]</sup> soll dem Leser ein Blick hinter die Kulissen der Festkörper-NMR-Spektroskopie paramagnetischer Verbindungen gegeben werden. Ziel ist zu vermitteln, unter welchen Bedingungen interessante Informationen zu erwarten sind und welche Näherungen in Kauf genommen werden müssen.

Wie hängen in diesem Fall <sup>113</sup>Cd-NMR-Spektroskopie und Paramagnetismus zusammen? Sowohl der <sup>113</sup>Cd-Kern als auch die Elektronen haben einen Spin. Das magnetische Moment  $\vec{\mu}$  ist dem Spin proportional und setzt sich aus dem magnetischen Moment des Atomkerns und dem der ungepaarten Elektronen zusammen. In einem externen magnetischen Feld werden die Eigenzustände des Atomkerns durch Hyperfeinkopplung zum Gesamtelektronenmoment entsprechend dem Gesamtelektronenspin  $J$  in maximal  $2J + 1$  Eigenzustände aufgespalten. Die <sup>113</sup>Cd-NMR-Resonanz spaltet sich also idealerweise in ein  $(2J + 1)$ -Multipllett auf (Abbildung 1).

Für die untersuchte Probe befinden sich die fünf d-Elektronen der paramagnetischen Zentren in einer Low-Spin-Eisen(III)-Konfiguration.<sup>[8]</sup> Das Gesamtelektronenmoment setzt sich aus dem Moment, das durch den Eigenspin der Elektronen verursacht wird, und dem des Bahndrehimpulses zusammen. Für oktaedrische Kristallfelder erwartet man in



**Abbildung 1.** Die paramagnetische chemische Verschiebung als Folge von Hyperfeinkopplung und Zeeman-Effekt: qualitatives Energieniveaudiaagramm und NMR-Spektrum; Spin-Gitter-Relaxationszeit der Elektronenspinresonanzübergänge  $T_{1e}$ ; magnetische Quantenzahlen eines Elektronenspins ( $S = 1/2$ ) oder Kernspins ( $I = 1/2$ ),  $M_S$  bzw.  $M_I$ .

[\*] Dr. J. Schmedt auf der Günne  
Department Chemie und Biochemie  
Ludwig-Maximilians-Universität München  
Butenandtstraße 5-13 (Haus D), 81377 München (Deutschland)  
Fax: (+49) 89-2180-77440  
E-Mail: gunnej@cup.uni-muenchen.de

[\*\*] Der Autor wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

diesem Fall eine unvollständige Unterdrückung des Bahnmoments. Wie die Suszeptibilitätsmessungen (siehe Hintergrundinformationen in Lit. [7]) nahe legen, ist bei Temperaturen größer Raumtemperatur der Anteil des Bahnmoments der untersuchten Verbindungen jedoch gering, sodass sich das Gesamtmoment aufgrund des Elektronenspins von  $S = 1/2$  in Einheiten des Bohrschen Magnetons  $\beta_e$  zu  $-\beta_e 2\sqrt{\frac{1}{2}(1 + \frac{1}{2})}$  nähern lässt.

Für diese Arbeit ist nur der isotrope Energiebeitrag  $\hat{H}_{\text{iso}}$  von Interesse, weil man durch Probenrotation am magischen Winkel (MAS) anisotrope Beiträge stark reduzieren konnte. Wenn Kernspin  $I$  und Elektronenspin  $J$  in Richtung des externen Magnetfeldes quantisiert sind, ist die Hyperfeinkopplung proportional dem Produkt der  $z$ -Komponente der magnetischen Momente von Kern und Elektronen  $\mu_{\text{Kern},z} \mu_{e,z}$ . Über den Energiebeitrag  $\hat{H}_{\text{iso}}$  definiert sich so die isotrope Hyperfeinkopplungskonstante  $A_{\text{iso}}$  [Gl. (1)].<sup>[9]</sup>

$$\hat{H}_{\text{iso}} = A_{\text{iso}} I_z J_z \quad (1)$$

Die schnelle  $T_1$ -Relaxation des Elektronenspins im Vergleich zur Zeitskala der Hyperfeinkopplung bewirkt in der Regel, dass die Atomkerne nur ein gemittelt magnetisches Hyperfeinfeld wahrnehmen und dass das Dublett im NMR-Spektrum in ein Signal zusammenfällt<sup>[2,3]</sup> (Abbildung 1). Da der Besetzungsfaktor der Eigenzustände temperaturabhängig ist, gilt dies auch für die beobachtete chemische Verschiebung  $\delta_{\text{obs}}$  von NMR-Signalen. Je nach Vorzeichen der Hyperfeinkopplung können stark erhöhte oder verringerte Verschiebungswerte beobachtet werden. Änderungen um tausend ppm sind keine Seltenheit.

Die Aufgabe besteht nun darin, quantitativ die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Momente und ihre Auswirkung auf die chemische Verschiebung zu erfassen. Wenn der Elektronen-Zeeman-Effekt, wie hier, klein gegen die thermische Energie ist, ähnelt die Temperaturabhängigkeit des gemittelten magnetischen Moments  $\langle \mu_z \rangle$  dem Curie-Gesetz [Gl. (2)].<sup>[2]</sup>

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{(\beta_e g_e)^2 B_0}{3 k T} S(S+1) \quad (2)$$

Welche Beiträge zur Hyperfeinkopplungskonstante gilt es zu berücksichtigen? Zum einen die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung durch den Raum (Pseudokontaktwechselwirkung) und zum anderen die Fermi-Kontaktwechselwirkung (Kontaktwechselwirkung), die durch Elektronenspindichte am Atomkern zustande kommt.<sup>[10]</sup> Die Kontaktwechselwirkung wird dominiert von s-Elektronen, die als einzige eine von null verschiedene Spindichte im Kernmittelpunkt haben. Sie hat deshalb einen überwiegend isotropen und lokalen Charakter, der auf die Dichte ungepaarter Elektronen in den s-Orbitalen eines Atoms anspricht.

Die paramagnetischen Beiträge<sup>[10]</sup> zur isotropen chemischen Verschiebung für die Wechselwirkung mit einem  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Zentrum erhält man unter den Randbedingungen eines axialsymmetrischen  $g$ -Tensors des Elektronenspins von  $S = 1/2$ , unter Verwendung der Punktdipolnäherung<sup>[9]</sup> und durch

Normierung mit der Referenzfrequenz der chemischen Verschiebungsskala [Gl. (3)].

Pseudokontaktverschiebung :

$$\delta_{\text{Pseudokontakt}} = \frac{\mu_0 \beta_e S(S+1)}{4\pi} \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} (g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2) \quad (3)$$

Man erkennt, dass die Pseudokontaktwechselwirkung nur einen Beitrag zur chemischen Verschiebung leisten kann, wenn der  $g$ -Tensor anisotrope Beiträge hat. Im beschriebenen Fall ist der  $g$ -Tensor des  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Zentrums klein ( $g_{\perp} = 2.071$  und  $g_{\parallel} = 2.345$ ) und der Cd-Fe-Abstand  $r$  mit 530 pm groß. Konsequenz ist, dass man den Beitrag hier vernachlässigen darf. Dies ist von Vorteil, weil es experimentell keine Möglichkeit gibt, Pseudokontakt- und Kontaktwechselwirkung zu unterscheiden. Übrig bleibt die Kontaktwechselwirkung. Abgesehen von einigen Konstanten und dem isotropen  $g$ -Wert  $g_{\text{av}}$  enthält die Gleichung als einzige Unbekannte die Spindichte am Atomkern,  $\rho(N)$  [Gl. (4)]. Diese ändert sich mit der Zahl der benachbarten  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Zentren und ist außerdem mit einem Vorzeichen versehen. Systematische Vorzeichenwechsel in der Spindichte können Hinweise auf Spinpolarisationsmechanismen<sup>[3]</sup> geben.

Kontaktverschiebung :

$$\delta_{\text{Kontakt}} = \frac{\mu_0 \beta_e^2 g_{\text{av}}^2 S(S+1)}{a_0^3} \frac{1}{9 k T} \rho(N) \quad (4)$$

Im Beispiel konnten die Autoren nachweisen,<sup>[7,11]</sup> dass der Spin von  $\text{Fe}^{\text{III}}$  seine Umgebung unter mehrfachem Vorzeichenwechsel über die  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -C-N-Cd<sup>II</sup>-Brücke zu polarisieren (+/-/+/-) vermag. Solche experimentellen Referenzdaten bilden eine gute Grundlage, wenn man kooperativen Magnetismus auf atomarer Ebene entschlüsseln möchte. An dieser Stelle sei darauf verwiesen, dass es mit den Methoden der theoretischen Chemie<sup>[12]</sup> möglich ist,  $g$ -Tensoren, Hyperfeinkopplungen und Nullfeldaufspaltungen<sup>[9]</sup> zu berechnen, um damit die chemische Verschiebung paramagnetischer Verbindungen vorherzusagen und Spinpolarisationsmechanismen zu studieren.

Was kann man an diesem Beispiel für die Anwendung von Festkörper-NMR-Spektroskopie auf paramagnetische Verbindungen lernen? Tatsächlich musste man zahlreiche Näherungen verwenden. Annahmen über den  $g$ -Tensor, die Nullfeldaufspaltung, die Relaxationszeitkonstanten der EPR-Übergänge und das magnetische Moment der metallischen Spinzentren lassen sich oft experimentell durch EPR- oder Suszeptibilitätsmessungen absichern. Schwieriger zu interpretieren sind die verschiedenen Beiträge zur chemischen Verschiebung. Experimentell lassen sich ein Temperatur-unabhängiger Anteil  $\delta_{T=\infty}$  und ein Temperatur-abhängiger Anteil  $\delta(T)$  identifizieren, eine Extrapolation zu hohen Temperaturen vorausgesetzt [Gl. (5)]. Der Temperatur-unabhängige Teil setzt sich formal gemäß Gleichung (6) zusammen: aus dem geschlossenschaligen Anteil  $\delta_{\text{cs}}$ , den man aus einer ähnlichen nicht diamagnetischen Verbindung abschätzen kann, dem Temperatur-unabhängigen Van-Vleck-Paramagnetismus,<sup>[1c]</sup> wie bei  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , und – in elektrischen Leitern – einer Knight-Verschiebung von ungepaarten Elektronen nahe der

Fermi-Kante. Die letzten beiden Terme kann man durch Wahl der Probe beeinflussen. Der Temperatur-abhängige Teil setzt sich aus den besagten Anteilen der Kontakt- und Pseudokontaktwechselwirkung zusammen [Gl. (7)].

$$\delta_{\text{obs}}(T) \approx \delta_{T=\infty} + \delta(T) \quad (5)$$

$$\delta_{T=\infty} = \delta_{\text{cs}} + \delta_{\text{vanVleck}} + \delta_{\text{Knight}} \quad (6)$$

$$\delta(T) = \delta_{\text{Pseudokontakt}} + \delta_{\text{Kontakt}} \quad (7)$$

Jeden Fehler, den man bei der Berechnung der Pseudokontaktwechselwirkung und dem Temperatur-unabhängigen Beitrag macht, muss man als Unsicherheit der gemessenen Spindichte in Kauf nehmen. Besonders geeignet sind deshalb Verbindungen, bei denen die Pseudokontaktwechselwirkung sehr genau bekannt (Kriterien: bekannte Struktur mit hoher Symmetrie am Metallzentrum, einfache magnetische Struktur, konzentrierte Spindichte an einem Metallzentrum) oder nahe null (kleine  $g$ -Anisotropie wie bei vielen organischen Radikale) ist. Außerdem werden diamagnetische Vergleichsverbindungen benötigt.

Online veröffentlicht am 23. März 2009

- [1] a) H. M. McConnell, R. E. Robertson, *J. Chem. Phys.* **1958**, 29, 1361–1365; b) E. Fermi, *Z. Phys.* **1930**, 60, 320–333; c) J. H. Van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Lowe-Brydone, London, **1966**.
- [2] I. Bertini, C. Luchinat, G. Parigi, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2002**, 40, 249–273.
- [3] F. H. Köhler in *Magnetism: Molecules to Materials* (Hrsg.: J. S. Miller, M. Drillon), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, S. 379–430.
- [4] C. P. Grey, A. K. Cheetham, C. M. Dobson, *J. Magn. Reson. Ser. A* **1993**, 101, 299–306.
- [5] C. P. Grey, Y. J. Lee, *Solid State Sci.* **2003**, 5, 883–894.
- [6] B. Gee, C. R. Horne, E. J. Cairns, J. A. Reimer, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 10142–10149.
- [7] A. Flambard, F. Köhler, R. Lescouëzec, *Angew. Chem.* **2008**, 121, 1701–1704; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 48, 1673–1676.
- [8] Low-Spin-Cobalt(III) mit seinen sechs d-Elektronen verhält sich diamagnetisch.
- [9] J. A. Weil, J. R. Bolton, *Electron Paramagnetic Resonance*, Wiley-Interscience, New Jersey, **2007**.
- [10] R. J. Kurland, B. R. McGarvey, *J. Magn. Reson. Z.* **1970**, 2, 286–301.
- [11] F. Köhler, R. Lescouëzec, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2625–2627; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2571–2573.
- [12] M. Kaupp, M. Bühl, V. G. Malkin, *Calculation of NMR and EPR Parameters*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.