

Physikalisches Fortgeschrittenenpraktikum

NMR-Spektroskopie

– Vorbereitung –

Armin Burgmeier Robert Schittny

1. Theoretische Grundlagen

1.1. Kerndrehimpuls und magnetisches Moment

Nach der Quantentheorie besitzt jedes Teilchen einen Eigendrehimpuls, auch Spin s genannt. Dieser kann halb- und ganzzahlige positive Werte oder 0 annehmen. Auch die Komponente des Spins in eine bestimmte Richtung (im folgenden wird der Einfachheit halber die z-Richtung gewählt) ist gequantelt, sie kann aber für ein Teilchen verschiedene Werte annehmen. Es gilt $s_z = m\hbar$, wobei m in Einser-Schritten von $-s$ bis s gewählt werden kann.

Mit dem Spin ist über das *gyromagnetische Verhältnis* γ ein magnetisches Moment μ verknüpft. Für eine beliebige Richtung gilt wieder

$$\mu_z = m\gamma\hbar \quad (1)$$

γ ist dabei im wesentlichen durch den *Landé-Faktor* g bestimmt:

$$\gamma = \frac{gq}{2m} \quad (2)$$

wobei q die Ladung und m die Masse des Teilchens beschreiben.

1.2. Kerne im statischen Magnetfeld

Die Energie eines magnetischen Moments in einem statischen magnetischen Feld, welches in z-Richtung verläuft, beträgt

$$E = -\mu_z B_0 = m\gamma\hbar B_0 . \quad (3)$$

2. Grundlagen des Kernresonanz-Experiments

Dabei bezeichnet B_0 die magnetische Flussdichte des Feldes. Für ein Spin-1/2-Teilchen wird dabei die Spinartung aufgehoben. Die sich ergebende Energiedifferenz ΔE hängt linear vom Magnetfeld B_0 ab:

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 \quad (4)$$

Durch die Boltzmann-Statistik ergibt sich das Besetzungsverhältnis im thermischen Gleichgewicht. Bezeichnen N_β die Anzahl der Teilchen im angeregten und N_α die Teilchen im Grundzustand, dann gilt

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = e^{\frac{-\Delta E}{k_B T}} \quad (5)$$

mit der Boltzmann-Konstanten k_B und der Temperatur T . Bei einer im Versuch verwendeten Feldstärke von $B_0 = 1,41$ T und einer Temperatur nahe Raumtemperatur von $T = 300$ K ergibt sich für Protonen, dass beide Zustände fast gleich häufig besetzt sind: $\frac{N_\beta}{N_\alpha} = 0,9999904$, d.h. der energieärmere Zustand ist leicht bevorzugt.

2. Grundlagen des Kernresonanz-Experiments

Im Kernresonanz-Experiment und somit in der NMR-Spektroskopie werden Übergänge zwischen verschiedenen Energieniveaus der Kerne induziert, indem die Kerne mit einer elektromagnetischen Welle der richtigen Frequenz bestrahlt werden, sodass das Magnetfeld der Welle mit den Kerndipolen wechselwirkt. Die Frequenz ν der Welle wird so gewählt, dass

$$h\nu = \Delta E \quad (6)$$

gilt, wobei ΔE gerade die Differenz zweier Energieniveaus ist.

Unser Versuch enthält nur die sog. *H-Spektroskopie*, bei der Resonanzen der Wasserstoffkerne, also Protonen, untersucht werden. Da Protonen einen Spin von 1/2 haben, gibt es hier nur zwei mögliche Energieniveaus, wobei wir das niedrige Niveau hier mit E_α und das höhere mit E_β bezeichnen wollen.

Durch die Einstrahlung kann sowohl ein Übergang von E_α nach E_β (entspricht Absorption) als auch von E_β nach E_α (entspricht Emission) induziert werden. Dabei ist jeder Übergang mit einer Umkehr der Kernspin-Orientierung verbunden. Da das niedrigere Niveau E_α höher besetzt ist, überwiegt die Energieabsorption aus dem eingestrahlten Feld.

Dies wird als Signal gemessen. Dabei ist die Intensität proportional zum Besetzungsunterschied der beiden Energieniveaus und damit proportional zur Konzentration der Atome. Aus dem Energieunterschied zweier benachbarter Niveaus (Gleichung 4) folgt mit (6) die Resonanzbedingung für die eingestrahlte Welle:

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \quad (7)$$

Mit dem *gyromagnetischen Verhältnis* γ und dem äußeren Feld B_0 .

3. Spektrale Parameter bei der NMR-Spektroskopie

Erlaubte Übergänge Aus der Quantenmechanik lässt sich ableiten, dass nur solche Übergänge erlaubt sind, bei denen sich die Magnetquantenzahl m um 1 ändert. Bei nur einem Wasserstoffkern ist dies automatisch gegeben, diese Bedingung ist allerdings bei Kernen mit höherem Spin oder bei gekoppelten Spins wichtig.

2.1. Messverfahren der NMR-Spektroskopie

Um bei der NMR-Spektroskopie ein Signal zu erhalten, muss die Frequenz der eingestrahnten Welle die Resonanzbedingung (7) erfüllen. Um ein entsprechendes Resonanzspektrum zu erhalten werden grundsätzlich zwei verschiedene Messverfahren verwendet:

Continuous Wave - Verfahren (CW) Beim sog. Continuous Wave - Verfahren wird entweder die Frequenz ν der eingestrahnten Welle (*frequency sweep method*) oder die Stärke des äußeren Feldes B_0 (*field sweep method*) über einen gewissen Bereich verändert. Während der Einstrahlung wird das resultierende Signal kontinuierlich gemessen und daraus das Spektrum erstellt. Das CW-Verfahren eignet sich gut zur Untersuchung von Kernen mit Spin $1/2$, großem magnetischen Moment und hoher natürlicher Häufigkeit (wie z.B. ^1H).

Wir werden in diesem Versuch ausschließlich mit diesem Verfahren arbeiten.

Impulsverfahren Beim Impulsverfahren wird die Messprobe nicht kontinuierlich mit einer veränderlichen Frequenz angeregt, sondern mit einem kurzen Hochfrequenzimpuls, der statt einer festen Frequenz ν ein kontinuierliches Frequenzband enthält.

Das Impulsverfahren hat das CW-Verfahren heutzutage fast vollständig verdrängt, dennoch möchten wir hier nicht näher darauf eingehen, da es über den Umfang des Versuches hinausgehen würde.

3. Spektrale Parameter bei der NMR-Spektroskopie

Nach der bisherigen Betrachtung liefert jede Kernsorte nur ein Resonanzsignal. Betrachten wir jedoch zusätzlich die Umgebung des Kerns sowie weitere benachbarte Kerne, so erhalten wir verschiedene Resonanzsignale bei verschiedenen Umgebungen. Erst dieser Umstand macht die Kernresonanzspektroskopie so nützlich, da somit neben der Zusammensetzung auch die Struktur von Molekülen bestimmt werden kann.

Wir wollen hier auf die wichtigsten spektralen Parameter und ihre Auswirkungen eingehen: Chemische Verschiebung, indirekte Spin-Spin-Kopplungen und Intensitäten der Resonanzsignale.

3.1. Chemische Verschiebung durch Abschirmung der Kerne

Betrachten wir bisher isolierte Kerne (in unserem Fall Protonen), nehmen wir nun die Elektronenhülle der Atome hinzu. Dies führt zu einer Abschirmung des angelegten äußeren Feldes B_0 und resultiert in einem abgeschwächten effektiven Feld am Kern:

$$B_{eff} = B_0 - \sigma B_0 = (1 - \sigma)B_0 \quad (8)$$

3. Spektrale Parameter bei der NMR-Spektroskopie

Die *Abschirmungskonstante* σ ist dabei eine dimensionslose Größe, die für Protonen im Bereich 10^{-5} liegt. Die Resonanzbedingung (7) wird hiermit zu

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi}(1 - \sigma)B_0 . \quad (9)$$

Daraus sehen wir, dass chemisch nicht äquivalente Kerne verschieden stark abgeschirmt sind und somit auch verschiedene Resonanzfrequenzen haben. Je stärker die Abschirmung, desto kleiner wird die Resonanzfrequenz.

Chemische Verschiebung: Die δ -Skala Da die gemessenen Resonanzfrequenzen vom äußeren magnetischen Feld B_0 abhängen, gibt es bei der NMR-Spektroskopie keinen absoluten Maßstab. Daher wird ein relativer Maßstab verwendet, bei dem die Differenz $\Delta\nu$ zwischen den Resonanzsignalen der untersuchten Substanz und einer *Referenzsubstanz* gemessen wird. Da jedoch auch $\Delta\nu$ von B_0 abhängig ist, definiert man eine dimensionslose Größe, die sog. *chemische Verschiebung* δ :

$$\delta_S = \frac{\nu_S - \nu_R}{\nu_R} \quad (10)$$

Der Index S kennzeichnet dabei substanzspezifische Werte, der Index R Werte der Referenzsubstanz.

Um handhabbare Größenordnungen von δ_S zu erhalten, wird dabei die Frequenzdifferenz $\Delta\nu$ in Hz, die Referenzfrequenz jedoch in MHz angegeben, sodass δ_S in der Einheit „parts per million“ (ppm) angegeben wird. Für die Referenzsubstanz gilt definitionsgemäß

$$\delta_R = 0 . \quad (11)$$

Referenzsubstanz Als Referenzsubstanz wird in der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie meist Tetramethylsilan (TMS) verwendet, welches 12 äquivalente, stark abgeschirmte Protonen enthält und ein scharfes, von den meisten anderen Resonanzsignalen deutlich getrenntes Resonanzsignal am rechten Spektrenrand ergibt. (Per Konvention werden in der NMR-Spektroskopie die Resonanzsignale so aufgetragen, dass die Abschirmung σ nach rechts zu- und somit die Frequenz nach rechts abnimmt.) Außerdem ist TMS chemisch inert (wenig bis gar nicht reaktionsfreudig), magnetisch isotrop und lässt sich dank seines Siedepunkts von $26,5\text{ }^\circ\text{C}$ recht leicht wieder aus der Probe entfernen.

Kann man der zu messenden Probe kein TMS beimischen, so weicht man in der Regel auf eine andere Referenzsubstanz aus und rechnet auf TMS um oder verwendet eine in eine Kapillare eingeschmolzene Referenzsubstanz, die zusammen mit der Probe gemessen wird (ein sog. *äußerer Standard*).

3.2. Spin-Spin-Kopplung

Statt einzelner Linien finden sich in vielen Spektren Mehrfachlinien, die Resonanzsignale weisen also eine Feinstruktur auf. Die Ursache hierfür liegt in der Wechselwirkung

3. Spektrale Parameter bei der NMR-Spektroskopie

verschiedener magnetischer Kerndipole, die im Molekül benachbart sind. Da diese Kopplung über Bindungen hinweg wirkt, wird sie auch *indirekte Spin-Spin-Kopplung* genannt. (Auch die *direkte* Spin-Spin-Kopplung ist möglich, für diesen Versuch allerdings nicht interessant.)

3.2.1. Kopplung mit einem Nachbarkern

Wir wollen die indirekte Spin-Spin-Kopplung zunächst exemplarisch für zwei koppelnde Kerne A und X untersuchen.

Berücksichtigen wir zunächst nur die chemischen Verschiebungen für A und X , erhalten wir bei den Resonanzfrequenzen ν_A und ν_X jeweils eine Resonanzlinie. Nehmen wir die Spin-Spin-Kopplung hinzu, spaltet jede Linie in ein Dublett auf.

Betrachten wir zunächst den Kern A , so müssen hinsichtlich X zwei Fälle unterschieden werden: Das magnetische Moment von X kann in Feldrichtung oder entgegengesetzt der Feldrichtung zeigen. Die Wechselwirkung zwischen A und X erzeugt am Ort von A ein Zusatzfeld, welches für beide „Ausrichtungen“ von X gleich groß ist, jedoch ein entgegengesetztes Vorzeichen hat. Dieses Zusatzfeld sorgt für die Aufspaltung von ν_A in zwei Linien. Da die beiden Ausrichtungen von X gleich häufig vorkommen, sind die Intensitäten beider Linien gleich.

Die analoge Betrachtung kann für X erfolgen, hier bewirkt die Kopplung mit A ein Dublett.

Da für beide Aufspaltungen die Wechselwirkung zwischen denselben magnetischen Momenten verantwortlich ist, ist der Abstand der beiden Resonanzlinien für A und X gleich. Dieser Abstand wird *indirekte* oder *skalare Kopplungskonstante* J_{AX} bezeichnet, er ist vom äußeren Feld B_0 unabhängig (es wechselwirken nur die Kernmomente von A und X).

Die chemische Verschiebung δ wird immer in der Mitte der aufgespaltenen Resonanzlinien gemessen.

3.2.2. Kopplung mit mehreren äquivalenten Nachbarkernen

Koppelt ein Kern A mit zwei äquivalenten benachbarten Kernen X , so können deren magnetische Momente beide in Feldrichtung, beide entgegengesetzt der Feldrichtung oder eins in und eins entgegen der Feldrichtung orientiert sein, es ergeben sich also drei mögliche Spinzustände, mit denen A koppeln kann; folglich wird die Resonanzlinie für A in ein *Triplet* aufspalten. Da die antiparallele Ausrichtung der Spinmomente der X -Kerne doppelt so wahrscheinlich ist wie die parallele, wird die Intensität der mittleren Resonanzlinie doppelt so stark sein wie die der äußeren Linien.

Entsprechend kann die Kopplung mit beliebig vielen äquivalenten Kernen beschrieben werden, die *Multiplizität* M der erscheinenden Multipletts bei n äquivalenten benach-

4. Versuchsaufbau und -durchführung

barten Kerne errechnet sich dabei (mit $S = 1/2$) zu

$$M = 2nS + 1 = n + 1 . \quad (12)$$

3.2.3. Kopplung mit nicht äquivalenten Kernen

Koppeln drei nicht äquivalente Kerne A , M und X miteinander, so spalten die Resonanzlinien noch weiter auf.

Man beginnt zunächst mit dem ungekoppelten System und erhält drei Resonanzlinien bei ν_A , ν_M und ν_X . Dann nimmt man jeweils eine Kopplung hinzu (zur besseren Darstellbarkeit am besten die mit der jeweils größeren Kopplungskonstante J), wodurch jedes Signal in ein Dublett aufspaltet. Hiernach nimmt man jeweils die zweite verbliebene Kopplung hinzu, wodurch jede Linie jedes Dubletts wiederum in ein Dublett aufspaltet, sodass schlussendlich jede der Resonanzfrequenzen ν_i in vier Linien aufspaltet. Hier entsprechen wiederum die Mitten der *Dubletts von Dubletts* den chemischen Verschiebungen δ .

3.2.4. Ordnung eines Spektrums

Enthält ein Spektrum nur Singulets, so spricht man von einem Spektrum *nullter Ordnung*.

Sind alle Multipletts nach dem bisher beschriebenen Verfahren zuzuordnen, spricht man von einem Spektrum *erster Ordnung*. Dies ist immer dann gegeben, wenn die Abstände $\Delta\nu$ der Resonanzlinien der einzelnen Kernsorten deutlich größer sind als die Kopplungskonstanten der einzelnen Spin-Spin-Kopplungen. Ist dies nicht der Fall, können zusätzliche Linien erscheinen und man spricht von Spektren *höherer Ordnung*.

3.3. Intensitäten der Resonanzsignale bei ^1H -NMR-Spektroskopie

Als *Intensität* eines Resonanzsignals bezeichnet man die Fläche unter der Signalkurve des Signals. Der Vergleich der Intensitäten führt direkt zum Protonenverhältnis im Molekül. Dabei ist zu beachten, dass bei Multipletts über die gesamte Liniengruppe integriert werden muss.

Die Intensitäten ermöglichen damit eine quantitative Analyse von Substanzgemischen.

4. Versuchsaufbau und -durchführung

4.1. Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau ist grob schematisch in Abbildung 4.1 dargestellt. Die Probe befindet sich in einem möglichst homogenem Magnetfeld B_0 . Ein Sender sendet niederfrequente elektromagnetische Strahlung, die mit der Probe wechselwirkt. Der Empfänger zeichnet die Intensität der empfangenen Strahlung in Abhängigkeit von der Frequenz (bzw. der chemischen Verschiebung δ) auf.

A. Literatur

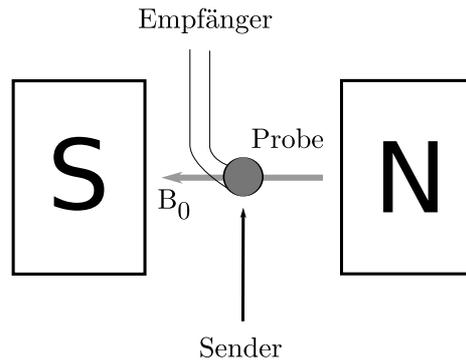


Abbildung 1: Schematischer Versuchsaufbau

4.2. Kalibrierung des Magnetfelds mit Hilfe der Wasserprobe

Das Magnetfeld wird im wesentlichen von einem Permanentmagneten erzeugt und von mehreren Elektromagneten überlagert, die der Korrektur des Feldes dienen. Ist es nämlich nicht außerordentlich homogen im Bereich der Probe, so werden die Peaks sehr breit, da an unterschiedlichen Orten in der Probe bei unterschiedlichen Frequenzen Resonanzbedingungen vorliegen. Da wir aber Peaks, die im Frequenzraum nur wenig voneinander entfernt sind (z.B. die Aufspaltung in Dubletts) unterscheiden wollen, müssen die Peaks so scharf wie möglich werden.

Zur Kalibrierung wird eine Wasserprobe eingesetzt, die nur eine Resonanz aufweist. Die Elektromagnete werden zu Beginn des Versuchs so eingestellt, dass dieser Peak möglichst schmal wird.

4.3. Aufnahme der angegebenen Proben

Im folgenden nehmen wir Spektren von Dichlormethan (CH_2Cl_2) und Trichlormethan (CH_2Cl_2), Essigsäure ($\text{CH}_3\text{-COOH}$), Ethanol ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$), Ethanol mit (HCl), Iso-Propanol ($\text{CH}_3\text{-CH-OH-CH}_3$) und n-Propanol ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$). Aus den erhaltenen Bildern können wir Rückschlüsse auf die Spin-Spin-Kopplung und daraus auf die Struktur der Moleküle ziehen.

A. Literatur

- Horst Friebolin: Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie, Eine Einführung; 4. Auflage 2006; Wiley-VCH-Verlag