

# Kernmagnetische Resonanz

## Grundlagen

### Strahlung

Die verschiedenen Arten der Spektroskopie nutzen die Adsorption, Emission oder Streuung von Strahlen an Atomen oder Molekülen. Die Kernresonanzspektroskopie im speziellen nutzt die Möglichkeit Kernspins mit Hilfe von Radiowellen zu Übergängen anzuregen, also ihre Orientierung umzukehren.

|           |    |   |    |    |      |     |    |    |
|-----------|----|---|----|----|------|-----|----|----|
| $\lambda$ | 3  | 3 | 30 | 3  | 0.03 | 300 | 3  | 3  |
|           | km | m | cm | mm | mm   | nm  | nm | pm |

|                   |                    |   |   |   |                                   |    |                             |            |                          |            |                               |    |    |    |    |    |
|-------------------|--------------------|---|---|---|-----------------------------------|----|-----------------------------|------------|--------------------------|------------|-------------------------------|----|----|----|----|----|
| lg $\nu$<br>in Hz | 5                  | 6 | 7 | 8 | 9                                 | 10 | 11                          | 12         | 13                       | 14         | 15                            | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 |
|                   | Radiowellen        |   |   |   | Mikro-<br>wellen                  |    | Fern-<br>IR                 | Nah-<br>IR | UV-<br>VIS               | Vak-<br>UV | Röntgen- und<br>Gammastrahlen |    |    |    |    |    |
|                   | Kernspin-Übergänge |   |   |   | Elektronen-<br>spin-<br>übergänge |    | Rotationen,<br>Schwingungen |            | Elektronen-<br>übergänge |            | Photoelektronen               |    |    |    |    |    |

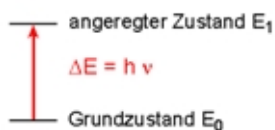
Mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie lassen sich Aussagen über die Umgebung und die Struktur von einzelnen Atomgruppen in einem Molekül machen.

Das Prinzip, auf dem alle spektroskopischen Methode beruhen, ist dass Strahlung nur in diskreten Portionen, den Quanten, absorbiert oder emittiert werden kann. Die dazu notwendige Energie  $E$ , die Frequenz  $\nu$  der Strahlung sowie deren Wellenlänge  $\lambda$  hängen mit dem Planckschen Wirkungsquantum  $h$  und der Lichtgeschwindigkeit  $c$  wie folgt zusammen:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c \cdot \lambda^{-1} = h \cdot c \cdot \tilde{\nu}$$

Die Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  ist als Kehrwert der Wellenlänge  $\lambda$  definiert. Die Energie der Strahlung nimmt mit steigender Frequenz und Wellenzahl zu, dabei sinkt jedoch die Wellenlänge.

Durch die Absorption eines Strahlungsquants wird dem Molekül Energie zugeführt und vom Grundzustand  $E_0$  in einen zeitlich begrenzten, angeregten Zustand  $E_1$  versetzt. Ein Spektrometer misst diese Absorption, indem es den aus der Probe austretenden Strahl mit einem Referenzstrahl vergleicht und die Abweichung als Peak in einem Diagramm darstellt.



## Kernresonanz und Zeeman-Effekt

Verfügt ein Atomkern über eine gerade Anzahl an Protonen und eine gerade Anzahl an Neutronen, so besitzt er kein magnetisches Moment (z.B.  $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ ) und ist NMR-inaktiv. Ist jedoch eine dieser Zahlen ungerade, besitzt er eine halbzahlige Kernspinquantenzahl  $I$  und damit ein magnetisches Moment  $\mu$  (z.B.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ). Sind sowohl Protonenzahl als auch Neutronenzahl gerade, so ist  $I$  ganzzahlig (z.B.  $^2\text{H}$ ,  $^6\text{Li}$ ,  $^{14}\text{N}$ ) und der Kern ist wiederum NMR-inaktiv.

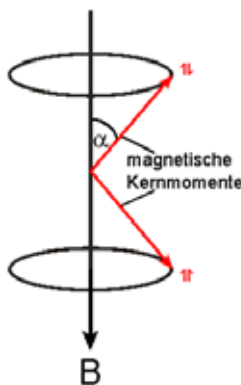
Das magnetische Moment  $\mu$  eines Kerns lässt sich über folgende Formel berechnen:

$$\mu_I = g_I \mu_K \sqrt{I(I+1)}$$

Hierbei ist  $I$  die Kernspinquantenzahl und  $g_I$  der Kern-g-Faktor (eine stoffspezifische Konstante). Das Kernmagneton  $\mu_K$  ist eine Konstante die sich über die Elementarladung, das Plancksche Wirkungsquantum  $h$  und die Masse eines Protons errechnen lässt:

$$\mu_K = e \cdot m_p \cdot \hbar = e \cdot m_p \cdot \frac{h}{2\pi}$$

Ein Atomkern mit einem magnetischen Moment  $\mu$  verhält sich so, als hätte er einen Eigendrehimpuls  $p$  oder auch Kernspin. Man kann ihn als kleinen Stabmagneten ansehen, der sich in einem angelegten Magnetfeld in zwei mögliche Orientierungen ausrichten kann, parallel oder antiparallel.



Bringt man einen Kern mit Eigendrehimpuls in ein homogenes, statisches Magnetfeld  $B_0$ , so erfolgt also eine Richtungsquantelung des Drehimpulses.

Die Atome präzessionieren mit der **Larmorfrequenz**  $\omega$  um die Achse des Magnetfeldes, die Größe des Winkels  $\alpha$  (und damit diejenige der Präzession) hängt von der Kernspinquantenzahl des Atoms und vom angelegten Magnetfeld ab.

Die potentielle Energie des magnetischen Momentes ist bei der parallelen Ausrichtung am geringsten. Wird ein solcher Kern mit einer bestimmten Energie  $E = h \cdot \nu$  bestrahlt, so kann er durch deren Absorption vom energieärmeren Zustand in den angeregten Zustand übergehen, seine Orientierung in die antiparallele Ausrichtung ändern. Diese Absorption ist die **Kernspinresonanz**. Sie tritt dann ein, wenn die eingestrahlte Frequenz mit der Frequenz der Präzessionsbewegung übereinstimmt, dann erfolgt eine Umorientierung der Kerne.  $^1\text{H}$  präzessioniert in einem Magnetfeld von 1.45 Tesla beispielsweise mit 60 MHz. Für eine bestimmte Kernsorte mit dem spezifischen magnetogyrischen Verhältnis  $\gamma_I$  lautet die Resonanzbedingung im statischen Magnetfeld  $B_0$ :

$$\nu_0 = \frac{\gamma_I}{2\pi} \cdot B_0$$

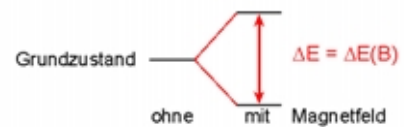
Der Drehimpulsvektor  $p$  der magnetischen Kernmomente (rote Pfeile) nimmt einen bestimmten Winkel  $\alpha$  zur Richtung des Magnetfeldes  $B$  ein (Richtungsquantelung). Für die Komponente des Vektors  $p$  in Feldrichtung gilt quantitativ:

$$p_z = m_I \cdot \hbar$$

$m_I$  ist die magnetische Kernspinquantenzahl oder auch Orientierungsquantenzahl. Sie kann folgende Werte annehmen:

$$m_I = I, I-1, \dots, -(I-1), -I$$

Energetisch gesehen, bedeutet die Ausrichtung des Kernes eine Aufspaltung in Energieniveaus. Diese Aufspaltung ist der **Zeeman-Effekt**. Es ergeben sich  $(2I + 1)$  Kern-Zeeman-Niveaus. Für die Energie der einzelnen Niveaus gilt:



$$E_{m_I} = -g_I \cdot \mu_K \cdot m_I \cdot B_0$$

Die Resonanzbedingung für Übergänge zwischen Energieniveaus lautet aufgrund der Auswahlregel  $\Delta m_I = \pm 1$  (es sind nur Übergänge zu benachbarten Zuständen erlaubt):

$$\Delta E = h \cdot \nu_0 = g_I \cdot \mu_K \cdot B_0$$

Die Energiedifferenz ist also unabhängig von der magnetischen Kernspinquantenzahl. Aus dieser Beziehung lassen sich die Resonanzfrequenz  $\nu_0$  und die Larmorfrequenz  $\omega_0$  bestimmen:

$$\nu_0 = \frac{g_I \cdot \mu_K \cdot B_0}{h}$$

$$\omega_0 = \frac{\nu_0}{2\pi} = \gamma_I \cdot B_0$$

mit  $\gamma_I$  als magnetogyrisches Verhältnis, eine stoffspezifische Konstante.

## Chemische Verschiebung

Aus den vorangegangenen Berechnungen ließe sich schließen, dass alle gleichen Kerne nur ein NMR-Signal ergeben. Dies ist aber nicht der Fall, da jeder Kern durch die Elektronenhüllen seiner Umgebung ein anderes Magnetfeld erfährt. Am Kernort gilt demnach die effektive Magnetfeldstärke  $B_{\text{loc}}$ , die sich von dem äußeren Magnetfeld  $B_0$  aufgrund von Abschirmungseffekten unterscheidet. Die Elektronenhüllen, die den Kern umgeben, induzieren das Magnetfeld  $B_{\text{ind}}$ , das aufgrund der Lenz'schen Regel dem äußeren Magnetfeld entgegengerichtet ist. Der Proportionalitätsfaktor ist die **Abschirmungskonstante  $\sigma$** :

$$B_{\text{loc}} = B_0 - B_{\text{ind}} = B_0 - \sigma \cdot B_0 = B_0 \cdot (1 - \sigma)$$

Für die Resonanzbedingung gilt nun:

$$\nu_0 = \frac{\gamma_I}{2\pi} \cdot B_0 (1 - \sigma)$$

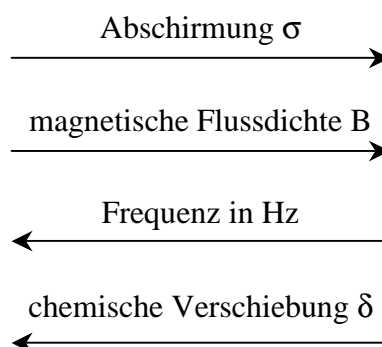
Es gilt also für jede Kernsorte eine separate effektive Magnetfelddichte. Der Begriff Kernsorte umfasst gleiche Atome mit gleicher Umgebung, Protonen in Nachbarschaft einer Hydroxylgruppe verhalten sich anders, als solche in der Nähe einer Methylgruppe. Je stärker ein Kern durch benachbarte Elektronenhüllen abgeschirmt ist (also je größer  $\sigma$  ist), desto kleiner wird sein lokales Magnetfeld  $B_{\text{loc}}$  und desto größer muss daher das angelegte Feld  $B_0$  sein um den Kern zur Resonanz zu bringen. Da die Flussdichte im Diagramm nach rechts ansteigt, stehen die am besten abgeschirmten Kerne rechts. Je mehr elektronenziehende (also entschirmende) Gruppen in ihrer Nähe sind, desto weiter wandern die Peaks nach links.

Damit man Spektren unabhängig von der Messfrequenz und der Magnetfeldstärke vergleichen kann, verwendet man die chemische Verschiebung  $\delta$ , zu deren Bestimmung man sich auf ein Referenzsignal bezieht:

$$\delta = \frac{\nu_{\text{Probe}} - \nu_{\text{Referenz}}}{\nu_{\text{Messfrequenz}}} \cdot 10^6$$

Die Referenzsubstanz erhält definitionsgemäß  $\delta = 0$ . Meist wird TMS (Tetramethylsilan) verwendet. Die 12 Wasserstoffatome des Moleküls besitzen alle exakt die gleiche Nachbarschaft, es resultiert also nur ein Peak.

Da die Resonanzfrequenz mit der angelegten Magnetfeldstärke variiert, dividiert man durch die Spektrometerfrequenz. Diese ist zur Feldstärke proportional, man erhält also unabhängig vom angelegten Feld und der Messfrequenz vergleichbare Werte.



## Spin-Spin-Kopplung

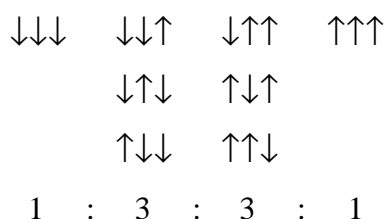
Ein weiterer zur Strukturaufklärung genutzter Effekt ist die Spin-Spin-Kopplung. In den Spektren treten Feinstrukturen, sogenannte Multipletts, auf. Ursache dieser Aufspaltung ist die Wechselwirkung mit Nachbarkernen, die ebenfalls ein magnetisches Moment besitzen. Die Kerne koppeln miteinander, d.h. ihre Spinorientierungen beeinflussen gegenseitig ihre lokalen Magnetfelder. Zur quantitativen Beschreibung der Spin-Spin-Kopplung dient die Kopplungskonstante  $J$ , die unabhängig von der äußeren Magnetfeldstärke ist. Die Anzahl der Signale eines Multipletts wird durch die Multiplizität  $M$  beschrieben:

$$M = 2 \cdot n \cdot I + 1$$

Die Intensitätsverteilung entspricht den Koeffizienten der Binominalreihe (Pascalsches Dreieck). In der Tabelle ist  $n$  die Anzahl der Nachbarn und  $n + 1$  die relativen Intensitäten der Aufspaltungen:

| n | Linienzahl | n + 1 |   |   |   |   |
|---|------------|-------|---|---|---|---|
| 0 | Singulett  | 1     |   |   |   |   |
| 1 | Dublett    | 1     | 1 |   |   |   |
| 2 | Triplet    | 1     | 2 | 1 |   |   |
| 3 | Quartett   | 1     | 3 | 3 | 1 |   |
| 4 | Quintett   | 1     | 4 | 6 | 4 | 1 |

Sind beispielweise 3 koppelnde Nachbarkerne vorhanden spaltet das Signal in ein Quartett auf mit den Verhältnissen 1 : 3 : 3 : 1. Dieses Verhältnis lässt sich auch aus den möglichen Spinanordnungen ablesen:



Die Abstände zwischen den Peaks entsprechen der **Kopplungskonstante  $J$** . Sie ist ein Maß für die Energieaufspaltung. Die Fläche unter der Absorptionskurve macht eine Aussage über die Anzahl der absorbierenden Protonen. Diese kann durch Integration ermittelt werden, welche vom NMR-Spektrometer in Form einer Stufenkurve geliefert wird.

Da die Peaks sehr schmal sind kann man näherungsweise die Höhe als Maß für die Protonenanzahl ansehen. Die Peakgruppe von vier Protonen eines Moleküls ist im Verhältnis in etwa doppelt so hoch wie die Peakgruppe von zwei Protonen im selben Molekül.

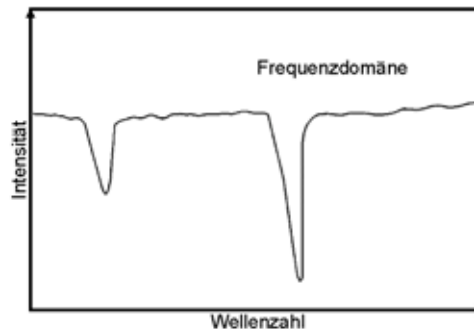
## Fourier-Transformation

Es gibt prinzipiell zwei Möglichkeiten ein NMR-Spektrum aufzunehmen:

### Continuous Wave (CW):

Hier wird entweder der mögliche Magnetfeldbereich (field-sweep) oder das Frequenzspektrum (frequency-sweep) durchlaufen.

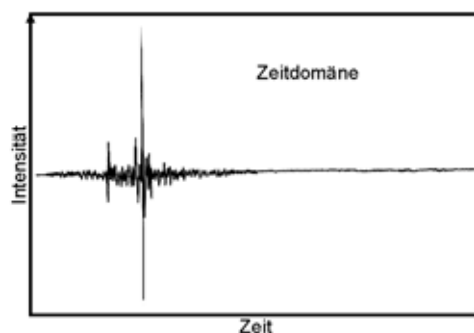
Die Auftragung der Intensität  $I$  gegen die Frequenz  $\nu$  nennt man Frequenz-Domäne.



### Fourier-Transformation (FT):

Hierbei werden alle Frequenzen gleichzeitig „in einem Schuss“ gemessen. Das geht wesentlich schneller und liefert ein Interferogramm der Frequenzen.

Die Auftragung der Intensität  $I$  gegen die Zeit  $t$  nennt man Zeit-Domäne.



Um von der wenig aussagekräftigen Zeit-Domäne zur Frequenz-Domäne zu gelangen, muss die Fourier-Transformation durchgeführt werden:

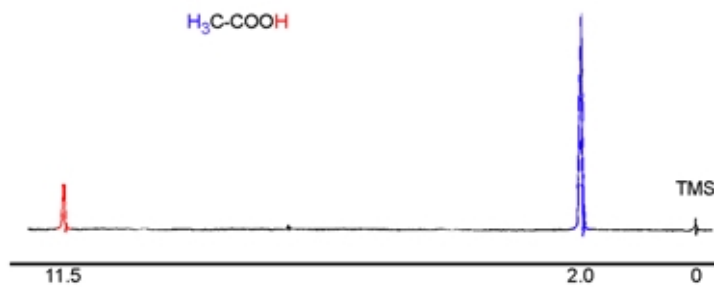
$$\text{FT: } f(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \cdot e^{-i\omega t} dt$$

Diese Rechnung wird heutzutage vom Computer übernommen, so dass nach einer Messung in der Zeit-Domäne das Spektrum sofort in der gewohnten Auftragung der Intensität gegen die Frequenz erhalten werden kann.

NMR – Spektren

Wie bereits erwähnt, erfolgt üblicherweise die Auftragung der Stärke der Resonanz gegen die chemische Verschiebung in ppm.

Das  $^1\text{H}$ -Spektrum der Essigsäure zeigt recht anschaulich den Einfluss der chemischen Umgebung auf die Resonanzfrequenz eines Kerns. Das Proton der Carboxylgruppe ist



durch die hohe Elektronegativität der Sauerstoffatome, welche die Elektronenwolken in ihrem Umkreis anziehen, stark entschirmt. Daher tritt es bereits bei einer geringen Magnetfeldstärke in Resonanz und es ergibt sich eine größere

chemische Verschiebung bei einer höheren Frequenz. Der Peak erscheint also relativ weit links im Spektrum.

Die Protonen der Methylgruppe sind weit weniger gut abgeschirmt und verursachen daher eine geringere Verschiebung von nur 2 im Verhältnis zu 11.5 des Carboxylprotons. Da in der Methylgruppe 3 Protonen in Resonanz treten ist der Peak entsprechend größer als derjenige der Säuregruppe.

Die Sauerstoffatome wirken außerdem als „Puffer“, so dass es zu keiner Kopplung zwischen den Wasserstoffatomen kommt.

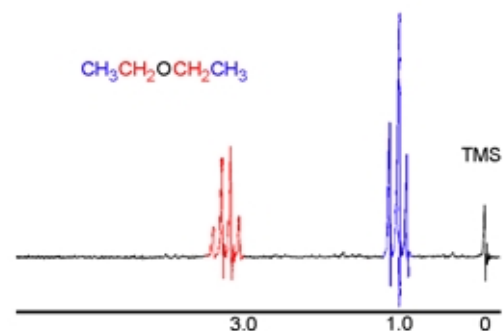
Das Spektrum des Diethylethers zeigt deutlich die Auswirkung der Spin-Spin-Kopplung in einem Molekül. Die beiden Methylgruppen sind chemisch äquivalent, ebenso wie die  $-\text{CH}_2-$ Gruppen, da sie sich durch Symmetrieoperationen (hier eine einfache Spiegelung am Sauerstoffatom) ineinander überführen lassen, bzw. einfacher ausgedrückt, die gleich Nachbarschaft haben. Chemisch äquivalente Atome treten bei der selben Frequenz in Resonanz.

Die Methylgruppe hat zwei Nachbaratome (die Protonen der Methylengruppe), es erfolgt also eine Aufspaltung in ein Triplett mit den Verhältnissen 1 : 2 : 1.

Die Methylengruppe selbst koppelt mit den 3 Protonen der Methylgruppe, wodurch eine Signalaufspaltung in ein Quartett mit den Verhältnissen 1 : 3 : 3 : 1 erfolgt.

Da die Methylengruppen durch das zentrale Sauerstoffatom entschirmt werden, erscheint der Peak bei einer geringeren Feldstärke als derjenige der Methylgruppe.

Die Größe der Peakgruppen gibt einen Hinweis auf die Anzahl der koppelnden Protonen und besitzt in etwa das Verhältnis 2 : 3 (bzw. 4 : 6 oder 8 : 12).

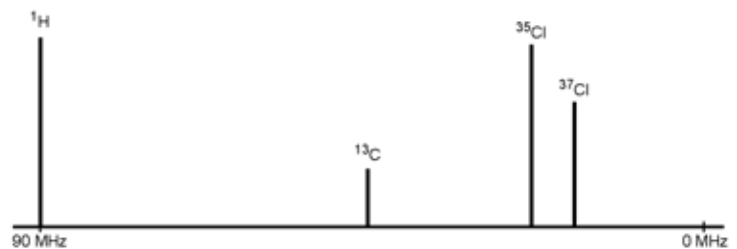


Die Höhe der Peaks mit derselben Größe ist durch den sogenannten **Dacheffekt** leicht in Richtung der koppelnden Gruppe hin abgeschrägt.

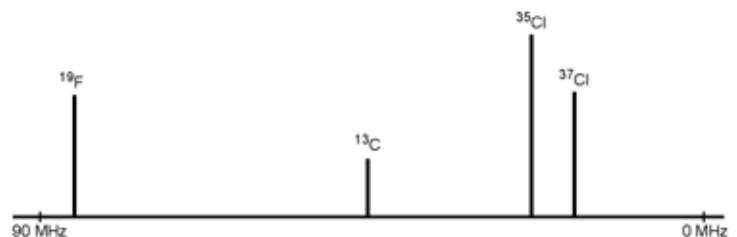
AuswertungAufgabe 1

Zeichnen Sie die bei geringer Auflösung (das heißt ohne Aufspaltungen) zu erwartenden NMR-Spektren der folgenden Verbindungen. Berücksichtigen Sie alle NMR-aktiven Kerne. Die Stärke des externen Magnetfeldes betrage 2.115 T.

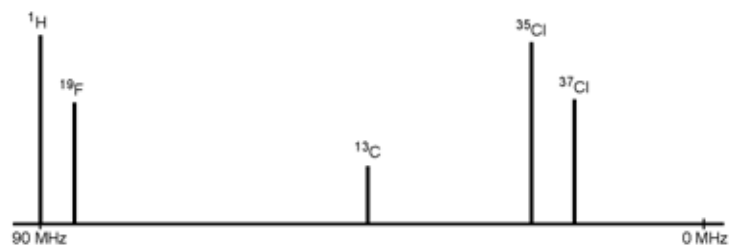
a) Chloroform  $\text{CHCl}_3$ :



b) Freon 11  $\text{CFCl}_3$ :



c) Halothan  $\text{CF}_3\text{CHClBr}$ :



Würde man die Spektren bei 8.46 T aufnehmen, wären alle Frequenzen um den Faktor 4 größer, der  $^1\text{H}$ -Kern würde erst bei 360 MHz in Resonanz treten.

**Aufgabe 2**

Wie würden die Spektren a bis c aussehen, wenn ein hochauflösendes Spektrum aufgenommen werden würde?

Es verändert sich lediglich das Spektrum von Halothan, da es zwei unterschiedliche Kohlenstoffatome enthält und dadurch zwei  $^{13}\text{C}$ -Peaks direkt nebeneinander auftreten würden.

**Fehlerbetrachtung**

Da die Universität Würzburg im Hinblick auf die immer knappen Finanzen davon abgesehen hat, unwissende und minder begabte Studenten an Geräte heranzulassen, deren Gesamtwert empfindlich im sechsstelligen Bereich und damit jenseits des Jahreseinkommens eines Normalsterblichen liegt, erfolgte die „Messung“ anhand der Aufgabenstellung des Vollhardts. Messfehler und Ungenauigkeiten beim Einfüllen der Probe sind daher weitestgehend ausgeschlossen.

Als gravierendste Fehlerquelle sind der Autor des Arbeitsbuches, Neil E. Shore, sowie der Korrekturleser des Manuskripts zu nennen. Ein weiteres Problem stellen die Übersetzer der Werke, Eduard Krahe und Nicole Kindler dar, ein Vergleich mit der eiligst hinzugezogenen Originalausgabe des Werkes zeigte jedoch eine hundertprozentige Übereinstimmung, so dass die letztgenannten Personen aus der Fehlerkette herausgenommen werden können.

**Gesamtdiskussion**

Eine sehr nützliche und informative Vorlesung, die uns noch lange Zeit in guter Erinnerung bleiben wird.

---

Dieses Protokoll wurde selbstständig erstellt.