

F61: Nuclear Magnetic Resonance

Lange Auswertung im Rahmen des Fortgeschrittenen-Praktikums*

Alexander Impertro

Timo Gierlich

17. Januar 2017

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Theoretische Grundlagen	2
1.1	Grundlagen der NMR-Spektroskopie	2
1.2	Kalibration des Systems	3
2	Durchführung und Auswertung	4
2.1	Teil I: Relaxationszeiten	4
2.1.1	Theorie	4
2.1.2	Durchführung	5
2.1.3	Auswertung	7
2.2	Teil II: Chemische Verschiebung	8
2.2.1	Theorie	8
2.2.2	Durchführung	8
2.2.3	Auswertung	11
2.3	Teil III: Bildgebung mit NMR	13
2.3.1	Theorie	13
2.3.2	Durchführung	14
3	Zusammenfassung und Fazit	15

Abstract: The abstract should preferentially be in English. Here we explain in a few lines (i) what was done, and (ii) what the results were.

*Betreuer: Jeremy Wilkinson – testiert am:

1 Einleitung und Theoretische Grundlagen

1.1 Grundlagen der NMR-Spektroskopie

Kerne mit einem Spin J tragen ein magnetisches Dipolmoment μ , welches in einem magnetischen Feld eine potentielle Energie hat.

$$\Delta E = -\vec{\mu} \circ \vec{B}_0 = -\hbar\gamma J \quad (1)$$

Die Größe γ ist das gyromagnetische Verhältnis des Kerns. Damit richtet sich das Dipolmoment entweder parallel (bevorzugt), oder antiparallel zu den magnetischen Feldlinien aus. In einem makroskopischen Ensemble aus N Protonen erhalten wir damit eine messbare Magnetisierung \vec{M} .

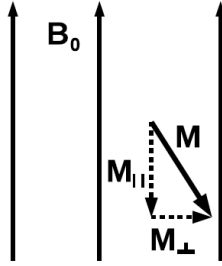


Abbildung 1: Zerlegung der Magnetisierung

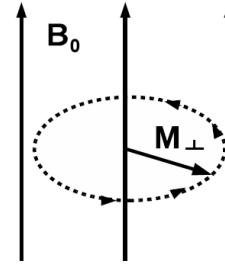


Abbildung 2: Larmor-Präzession von M_{\perp}

Im Grundzustand ist die Magnetisierung parallel zu den Feldlinien, in angeregten Zuständen können wir diese in einen Anteil M_{\perp} senkrecht und M_{\parallel} parallel zu den Feldlinien aufspalten (s. Abb. 1). Angeregte Zustände zerfallen dabei auf einer charakteristischen Zeitskala in den Grundzustand.

Die Wechselwirkung zwischen dem Magnetfeld \vec{B}_0 und der Magnetisierung \vec{M} führt zu einem Drehmoment $\vec{\tau}$, wodurch M_{\perp} mit einer Winkelfrequenz ω_L um \vec{B}_0 präzediert (s. Abb. 2). Diese sogenannte Larmorfrequenz ist gegeben durch:

$$\omega_L = \gamma B_0 \quad (2)$$

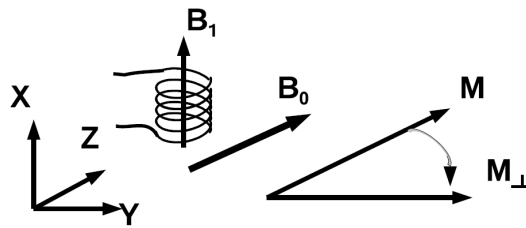


Abbildung 3: Hochfrequenzpuls zur Rotation der Magnetisierung

Eine bestimmte Magnetisierung kann durch Anlegen eines HF-Pulses an die Magnetisierung im Grundzustand erzeugt werden. Das zusätzliche Magnetfeld \vec{B}_1 dreht die Grundzustandsmagnetisierung während eines Zeitintervalls Δt um einen Winkel

$$\alpha = \gamma B_1 \Delta t \quad (3)$$

Ist die Zeitdauer so gewählt, dass $\alpha = 90^\circ$, wird \vec{M} in eine senkrechte Komponente M_\perp überführt (90°-Puls). Ebenfalls kann durch $\alpha = 180^\circ$ eine Magnetisierung antiparallel zu dem statischen Feld \vec{B}_0 erzeugt werden (180°-Puls).

1.2 Kalibration des Systems

An der Spule, auf die der HF-Puls gegeben wird, kann ebenfalls eine durch die präzedierende Magnetisierung hervorgerufene Induktionsspannung gemessen werden. Da dieses Signal mit der Larmorfrequenz ω_L moduliert ist, liefert eine Fouriertransformation Aufschluss über die Frequenzverteilung der Probe.

Zunächst müssen die im Gerät als PULS I und PULS II ausgezeichneten Signalformen über die Pulsdauer als 90°- bzw 180°-Puls definiert werden. In Abbildung 4 ist die Form eines solchen Pulses direkt nach dem Signalgenerator zu erkennen. Über die Potentiometer S6 und S7 ist die zeitliche Länge variierbar.

Um nun die Pulse zu kalibrieren, wird das in der Spule induzierte Signal auf dem Oszilloskop beobachtet (s. Abb. 5). PULS I entspricht genau dann einer Drehung um 90°, wenn die Anstiegsflanke des Pulses maximal steil ist, PULS II einer Drehung um 180°, wenn die Flanke möglichst flach ist.

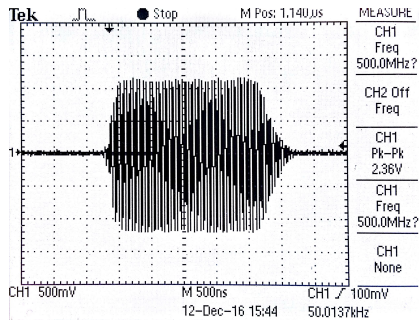


Abbildung 4: Pulsform direkt nach dem Signalgenerator.

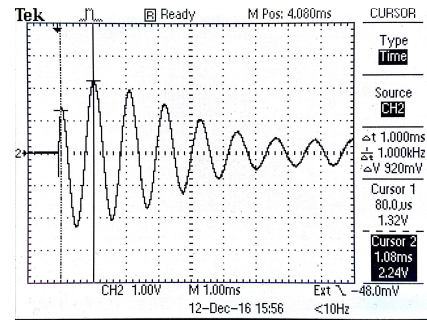


Abbildung 5: Induziertes Signal in der Spule zur Pulskalibration.

Für die Kalibration wird Probe I (Gd 1:500 in Wasser) verwendet. Die HF-Pulse sind jeweils mit einer Frequenz von $\omega_{HF} = (19.9 \pm 0.2) MHz$ moduliert. Die Arbeitsfrequenz wird nun durch Drehen der Schraube W1 auf $1 kHz$ eingestellt. PULS I hat dann 90°-Verhalten, wenn $S6 \approx 2.0$ (Amplitude ca. 6V), PULS II 180°-Verhalten, wenn $S7 \approx 2.1$ (Amplitude ca. 7V). Über die FWHM des Pulses bestimmen wir die Pulsbreite zu:

$$\text{PULS I: } t_1 = (1,41 \pm 0,10) \mu s$$

$$\text{PULS II: } t_2 = (2,48 \pm 0,20) \mu s$$

2 Durchführung und Auswertung

2.1 Teil I: Relaxationszeiten

2.1.1 Theorie

Relaxiert eine angeregte Magnetisierung zurück in den Grundzustand, so kann deren zeitliche Entwicklung durch die Bloch-Gleichungen beschrieben werden. In einem mitbewegten Bezugssystem sind diese gegeben durch:

$$\frac{dM_{\perp}(t)}{dt} = -\frac{M_{\perp}(t)}{T_2} \quad (4)$$

$$\frac{dM_{\parallel}(t)}{dt} = -\frac{M_{\parallel}(t) - M_0}{T_1} \quad (5)$$

Zu der Energie eines angeregten Zustands tragen maßgeblich zwei verschiedene Wechselwirkungen bei. Der erste Anteil ist gegeben durch die Wechselwirkung der magnetischen Dipole mit dem externen Feld (Spin-Gitter Wechselwirkung). Zweitens interagieren auch die einzelnen Dipolmomente untereinander, wobei eine antiparallele Orientierung energetisch günstiger ist (Spin-Spin Wechselwirkung).

Die zeitliche Entwicklung einer transversalen Magnetisierung ergibt sich aus der Lösung von Gl. (4) zu:

$$M_{\perp}(t) = M_{\perp}^0 e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (6)$$

Die Spin-Spin Relaxationszeit T_2 kann durch die sogenannte Spin-Echo Methode bestimmt werden (s. Abb. 6).

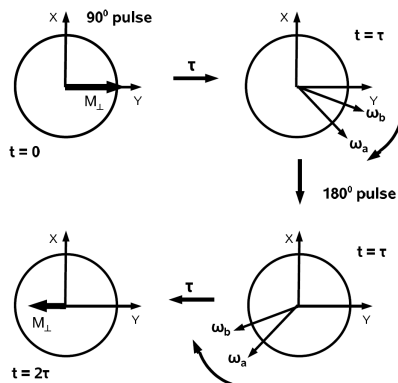


Abbildung 6: Prinzip der Spin-Echo Methode

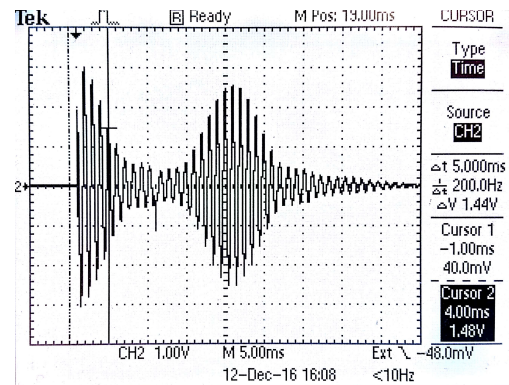


Abbildung 7: Spin-Echo Messung mit $\tau = 10ms$

Hierbei wird zunächst mit einem 90° -Puls eine transversale Magnetisierung erzeugt. Aufgrund des Magnetfelds \vec{B}_0 präzediert die Magnetisierung dann, wobei Protonen an unterschiedlichen aufgrund von Inhomogenitäten des Magnetfelds unterschiedliche Larmorfrequenzen haben. Zwei unterschiedliche Protonen haben dann zum Zeitpunkt $t = \tau$ eine Phasendifferenz aufgebaut, die durch Gabe eines 180° -Pulses umgekehrt werden kann. Nach der Zeit $t = 2\tau$ sind die Magnetisierungen wieder in Phase, und das so erzeugte 'Spin-Echo' kann auf dem Oszilloskop beobachtet werden (s. Abb. 7).

Durch Messung des Maximums der Einhüllenden zu verschiedenen Zeiten τ können also Punkte des Zerfallsgesetztes in Gl. (6) aufgenommen werden. Die Spin-Echo Methode wird für lange Zeiten zunehmend ungenau, da die Protonen vor Anlegen des 180° -Pulses an andere Positionen diffundieren können. Hierdurch kann nur teilweise Kohärenz erreicht werden; das Signal wird kleiner und wir messen zu niedrige Werte für T_2 .

Diese Limitation kann durch Verwendung einer sogenannten Carr-Purcell Sequenz minimiert werden. Hierbei wird wie gehabt mit einem 90° -Puls gestartet, und nach allen ungeraden Vielfachen einer kurzen Zeit τ wird ein 180° -Puls angelegt. Zu allen geraden Vielfachen von τ ist das System phasenkohärent, und wir können die Relaxation der Magnetisierung mit einer höheren Genauigkeit messen.

Die zeitliche Entwicklung einer antiparallelen Magnetisierung ergibt sich aus der Lösung von Gl. (5) zu:

$$M_{\parallel}(t) = M_{\parallel}^0(1 - 2e^{-\frac{t}{T_1}}) \quad (7)$$

Die Spin-Gitter Relaxationszeit T_1 kann bestimmt werden, in dem zunächst mit einer 180° -Puls gestartet wird. Diese Magnetisierung produziert kein Signal, weshalb nach einer Zeit $t = \tau$ ein 90° -Puls zur Messung angelegt werden muss. Ähnlich der Spin-Echo Methode können nun unterschiedliche Punkte der Zerfallskurve durch Messung bei variablen Werten von τ bestimmt werden.

2.1.2 Durchführung

Zunächst wird mithilfe der Spin-Echo Methode die Relaxationszeit T_2 bestimmt. Als Pulssequenz wählen wir die I-II-Folge mit $\tau = 10\text{ms}$ und einer Wiederholrate von $1/3\text{Hz}$. Mittels LabView-Programm wird in einer Messreihe mit zehn Punkten die Amplitude der Spin-Echo-Einhüllenden als Funktion von τ gemessen. Das Programm ermittelt die Amplitude durch Transformation des Signals in den Frequenzraum, wobei für ein lineares Signal-zu-Rausch Verhältnis (SNR) jeweils automatisch über zehn Messungen gemittelt wird. Weil die Trial-to-trial variability zum Teil deutlich größer als die angegebene Standardabweichung war, haben wir jeden Datenpunkt mehrmals gemessen.

Für Probe 1 (Gd 1:500) ergibt sich durch exponentiellen Fit (s. Abb. 8):

$$T_2 = (119,5 \pm 0,5) \text{ms}$$

$$A = (8,6 \pm 0,0) \text{b.E.}$$

Analog dazu ergibt sich für Probe 3 (Gd 1:600) (s. Abb. 9):

$$T_2 = (139,3 \pm 0,8) \text{ms}$$

$$A = (8,1 \pm 0,0) \text{b.E.}$$

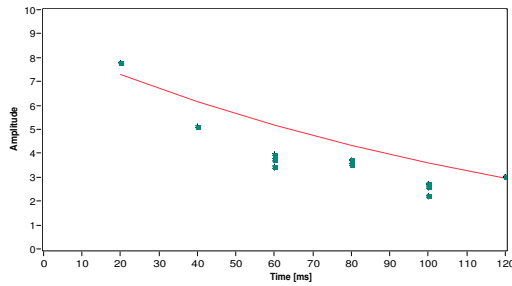


Abbildung 8: T2-Messung Probe 1 mit Fit.

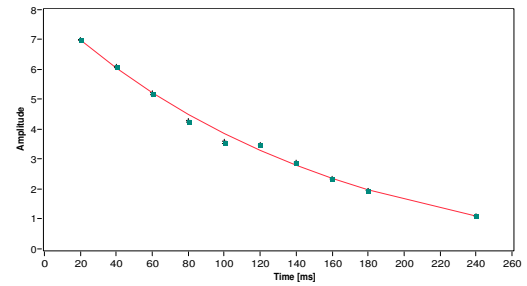


Abbildung 9: T2-Messung Probe 3 mit Fit.

Zum Vergleich wird die Relaxationszeit T_2 mittels einer Carr-Purcell-Sequenz gemessen. Im LabView-Programm wird über 10 Messungen gemittelt, die Zeitdifferenz zwischen den Pulsen beträgt $\tau = 20\text{ms}$.

Für Probe 1 (Gd 1:500) ergibt sich durch exponentiellen Fit (s. Abb. 10):

$$T_2 = (140,1 \pm 0,4) \text{ ms}$$

$$A = (92,8 \pm 0,4) \text{ b.E.}$$

Analog dazu ergibt sich für Probe 3 (Gd 1:600) (s. Abb. 11):

$$T_2 = (166,9 \pm 0,4) \text{ ms}$$

$$A = (93,9 \pm 0,2) \text{ b.E.}$$

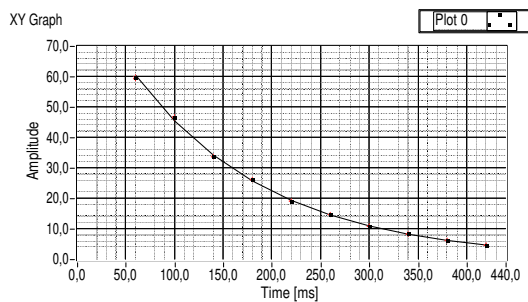


Abbildung 10: T2-Messung über Carr-Purcell Probe 1 mit Fit.

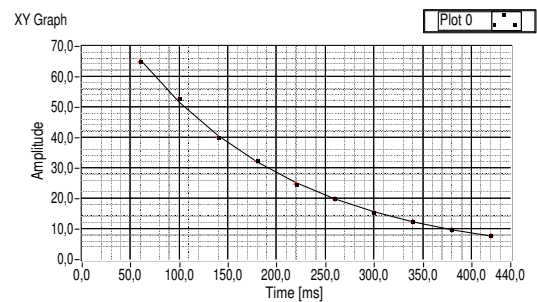


Abbildung 11: T2-Messung über Carr-Purcell Probe 3 mit Fit.

Anschließend wird die Spin-Gitter Relaxationszeit T_1 bestimmt, wobei das Messprinzip identisch zur ersten Messung von T_2 ist. Die Parameter bleiben unverändert.

Für Probe 1 (Gd 1:500) ergibt sich durch exponentiellen Fit (s. Abb. 12):

$$T_1 = (125,5 \pm 0,6) \text{ ms}$$

$$A = (3,79 \pm 0,02) \text{ b.E.}$$

Analog dazu ergibt sich für Probe 3 (Gd 1:600) (s. Abb. 13):

$$T_1 = (150,5 \pm 1,2) \text{ ms}$$

$$A = (4,17 \pm 0,03) \text{ b.E.}$$

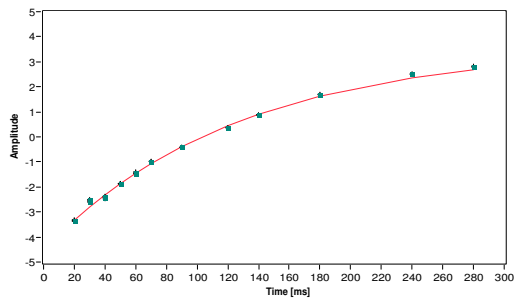


Abbildung 12: T1-Messung Probe 1 mit Fit.

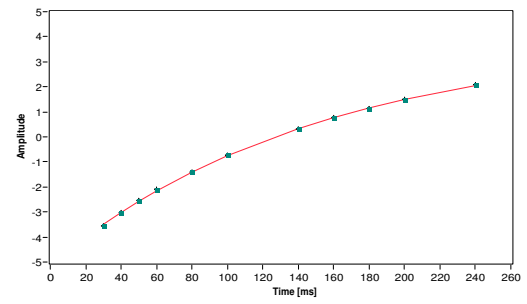


Abbildung 13: T1-Messung Probe 3 mit Fit.

2.1.3 Auswertung

In Tabelle 1 sind unsere Messungen für die Relaxationszeiten T_1 und T_2 zusammengefasst.

Tabelle 1: Strukturparameter der Kalibrationsgitter			
Zeit Methode	T1 [ms] Spin-Echo	T2 [ms] Spin-Echo	T2 [ms] Carr-Purcell
Probe 1 (Gd 1:500)	$(125,5 \pm 0,6)$	$(119,5 \pm 0,5)$	$(140,1 \pm 0,4)$
Probe 3 (Gd 1:600)	$(150,5 \pm 1,2)$	$(139,3 \pm 0,8)$	$(166,9 \pm 0,4)$

Es fällt auf, dass ...

2.2 Teil II: Chemische Verschiebung

2.2.1 Theorie

Im folgenden Abschnitt betrachten wir Protonen, die in Molekülen gebunden sind. In diesem Fall wird das äußere Magnetfeld B_0 aufgrund der Elektronenorbitale in der Umgebung des Proton um den Betrag

$$\delta \vec{B} = -\sigma \vec{B}_0 \quad (8)$$

verringert. Nach Gleichung (2) wird dadurch auch die Larmorfrequenz modifiziert:

$$\omega_i = \omega_L (1 - \sigma_i) \quad (9)$$

Der Proportionalitätsfaktor σ repräsentiert dabei die magnetische Abschirmung und charakteristisch für die chemische Gruppe, in der sich das Proton befindet. Damit ist die Messung von ω_i für die chemische Strukturanalyse von Substanzen geeignet.

Um chemische Substanzen zu identifizieren, wird in der Praxis eine Referenzsubstanz zur Probe hinzugemischt. Alle *chemischen Verschiebungen*, also Verschiebungen der Larmorfrequenz Ω aufgrund der Elektronenorbitale, werden relativ zu dieser Referenz angegeben. Für diesen Zweck hat sich *Tetramethylsilan (TMS)* [Quelle angeben!] (siehe Abbildung 14) etabliert, da es weitgehend chemisch inert ist, und einen einzigen starken Peak im Spektrum liefert. Außerdem hat es wegen der geringen chemischen Elektronegativität von Silicium eine kleinere Frequenz als die meisten funktionellen Gruppen der organischen Chemie, weshalb der Wert für δ_i in der Regel positiv (siehe Abbildung 15) ist. Es ist üblich, die relative Verschiebung der Frequenz in der Einheit ppm (parts per million) anzugeben.

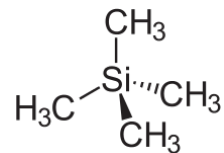


Abbildung 14: Tetramethylsilan

$$\delta_i = \sigma_i - \sigma_{TMS} = \frac{\omega_{TMS} - \omega_i}{\omega_L} \quad (10)$$

Das hat den Vorteil, dass die Werte für die chemischen Verschiebungen unabhängig vom angelegten Magnetfeld B_0 sind, was sicher stellt, dass Messergebnisse von unterschiedlichen Messapparaturen untereinander vergleichbar sind. In Abbildung 15 sind die chemischen Verschiebungen für diverse organische Verbindungen dargestellt.

2.2.2 Durchführung

Das Ziel dieses Versuchsteils war die Identifizierung von verschiedenen chemischen Substanzen an Hand ihrer chemischen Verschiebung. Als Referenz haben wir das oben erwähnte TMS verwendet. Allgemein standen uns jeweils fünf chemische Proben in zweifacher Ausführung zur Verfügung: einmal die reine Substanz und einmal ein Gemisch aus der Substanz und TMS. Zusätzlich muss die Probe, die in einem dünnen Glasrohr eingeschlossen ist, mittels Durchluft in Rotation versetzt werden, um die Schärfe der Messpeaks bzw. die Auflösung zu optimieren. Inhomogenitäten in der Probe und im Magnetfeld B_0 sowie durch Difusionsprozesse verschlechtern die Auflösung. Das Spektroskop wird bei einer Working-Frequency von $\nu_\omega = 500$ Hz und mit 90° - Pulsen bei einer Wiederholrate von $1/3$ Hz.



Einfluss der Rotation Zunächst untersuchen wir, welchen Einfluss die Rotation der Proben auf das Messergebnis hat. Dazu wird Probe 3 verwendet. Ohne Rotation hat das Response signal eine Breite (FWHM) von ca. 200 Hz bei einer maximalen Intensität von 0,25. Mit Rotatoin beträgt die Breite nur ca. 20 Hz und das Maximum 1,9. Offensichtlich lässt sich also die Breite der Peaks und damit die Auflösung durch diese Methode deutlich verbessern, weil sich die oben genannten Inhomogenitäten und Diffusionseffekte heraus mitteln.

Zuordnung der Proben Wir messen nacheinander die Präparate A bis E, jeweils mit TMS-Beimischung¹ (gekennzeichnet durch ein +) und ohne. Der relative Abstand der Peaks, die zu den chemischen Gruppen gehören gibt Aufschluss über die chemische Zusammensetzung. Uns standen folgende Proben zur Verfügung:

Toluol $\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_5$

p-Xylol $\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_3$

Essigsäure $\text{CH}_3 - \text{COOH}$

Fluoraceton $\text{FCH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$

Fluoroacetonitril $\text{FCH}_2 - \text{CN}$

Unsere Messergebnisse sind in den Talleben 2 bis 6 zusammen mit der Zuordnung zu der entsprechenden chemischen Gruppe dargestellt.

Tabelle 2: Messergebnisse für Probe A, Zuordnung: *Flouraceton*

Peaks von A+ [ppm]	Peaks von A [ppm]	Chem. Versch.	Zuordnung
$p_1 = 22,2$	$p_1 = 23,8$	$\delta_i = 6,3$	FCH ₂ -Gruppe
$p_2 = 24,6$	$p_2 = 21,4$	$\delta_i = 3,9$	
$p_3 = 26,4$	$p_3 = 19,6$	$\delta_i = 2,1$	Methyl-Gruppe CH ₃
$p_4 = 28,5$	–	–	TMS

Tabelle 3: Messergebnisse für Probe B, Zuordnung: *p-Xylol*

Peaks von B+ [ppm]	Peaks von B [ppm]	Chem. Versch.	Zuordnung
$p_1 = 22,7$	$p_1 = 22,7$	$\delta_i = 7,0$	Benzol-Gruppe
$p_2 = 27,5$	$p_2 = 27,5$	$\delta_i = 2,2$	Methyl-Gruppe, Peak doppelt so groß wie p_1
$p_3 = 29,7$	–	–	TMS

¹Die Daten für die Proben A+ und D+ stammen aus der Datenbank, da uns keine Probe zur Verfügung stand

Tabelle 4: Messergebnisse für Probe C, Zuordnung: *Essigsäure*

Peaks von C+ [ppm]	Peaks von C [ppm]	Chem. Versch.	Zuordnung
$p_1 = 16,7$	$p_1 = 17,0$	$\delta_i = 11,6$	COOH-Gruppe
$p_2 = 26,2$	$p_2 = 26,6$	$\delta_i = 2,1$	Methyl-Gruppe CH_3
$p_3 = 28,3$	–	–	TMS

Tabelle 5: Messergebnisse für Probe D, Zuordnung: *Fluoroacetonitril*

Peaks von D+ [ppm]	Peaks von D [ppm]	Chem. Versch.	Zuordnung
$p_1 = 30,8$	–	–	TMS
$p_2 = 34,8$	$p_2 = 26,6$	$\delta_i = 6,4$	FCH ₂ -Gruppe
$p_3 = 37,2$	$p_3 = 24,2$	$\delta_i = 4,0$	

Tabelle 6: Messergebnisse für Probe E, Zuordnung: *Toluol*

Peaks von E+ [ppm]	Peaks von E [ppm]	Chem. Versch.	Zuordnung
$p_1 = 19,5$	$p_1 = 23,1$	$\delta_i = 7,3$	Benzol-Gruppe
$p_2 = 24,4$	$p_2 = 23,1$	$\delta_i = 2,4$	Methyl-Gruppe, beide Peaks gleich groß
$p_3 = 26,8$	–	–	TMS

2.2.3 Auswertung

Zuordnung Bei der Zuordnung sind wir nach dem Ausschlussprinzip vorgegangen. Probe C lässt sich eindeutig der *Essigsäure* zuweisen, da die COOH-Gruppe gemäß Abbildung 15 eine sehr charakteristische hohe chemische Verschiebung von 9 ppm bis 13 ppm. Wegen der hohen Elektronegativität des Sauerstoffatoms das Elektron des Wasserstoffs stark vom Protonkern weggezogen, was den hohen Wert für δ_i erklärt. Die Stoffe *Toluol* und p-Xylol sind in ihrem chemischen Aufbau sehr ähnlich mit dem Unterschied, dass Toluol eine Methylgruppe (CH_3) und p-Xylol zwei hat. Dementsprechend konnten wir beim p-Xylol einen Peak beobachten, der doppelt so groß ist wie des Benzols, wohingegen beim Toluol zwei Peaks der selben Höhe zu sehen waren. Interessant ist an dieser Stelle auch die Tatsache, dass die Benzol-Gruppe eine relativ große chemische Verschiebung von $\delta_i \approx 7,0$ hat. Das ist darauf zurückzuführen, dass die Bindungselektronen im Benzolring relativ stark delokalisiert sind und deshalb wenig zur Abschirmung beitragen. Die beiden verbleibenden Stoffe unterscheiden sich in vor allem in der Anzahl der NMR-aktiven Gruppen. Die FCH₂-Gruppe ist sowohl im *Fluoraceton* als auch im *Fluoroacetonitril* enthalten und sorgt für zwei Peaks im NMR-Spektrum. Das resultiert aus der Spin-Spin-Kopplung vom Fluor- und Wasserstoff-Atom. Beide Kerne haben einen Spin von $I = 1/2$, was zu einer Zeeman-Aufspaltung beim Wasserstoff führt. Da die CN-Gruppe kein Signal liefert – 14N hat zwar einen Spin von $I = 1$, jedoch liegt ω_L wegen des gyromagnetischen Verhältnisses außerhalb unseres Messbereichs – hat Fluoroacetonitril zwei Peaks und Fluoraceton drei. Der dritte gehört zur Methylgruppe.

Energieauflösung Aus der Breite der Peaks lässt sich die Energieauflösung des Spektroskops bestimmen. Wir ermittelten die FWHM des schmalsten Peaks: $\Delta\nu = 20 \text{ s}^{-1}$

$$\Delta E_{NMR} = h \cdot \Delta\nu = 8,28 \cdot 10^{-14} \text{ eV} \quad (11)$$

Außerdem interessierte uns die Aufspaltung der beiden Peaks beim Fluoroacetonitril, was Auskunft über die Stärke der Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen dem Fluor- und dem Wasserstoffkern gibt:

$$\Delta E(H, F) = h \cdot |\nu_1 - \nu_2| = 4,14 \cdot 10^{-15} \text{ eV s} \cdot 48 \text{ s}^{-1} = 2,0 \cdot 10^{-13} \text{ eV} \quad (12)$$

2.3 Teil III: Bildgebung mit NMR

2.3.1 Theorie

2.3.2 Durchführung

3 Zusammenfassung und Fazit