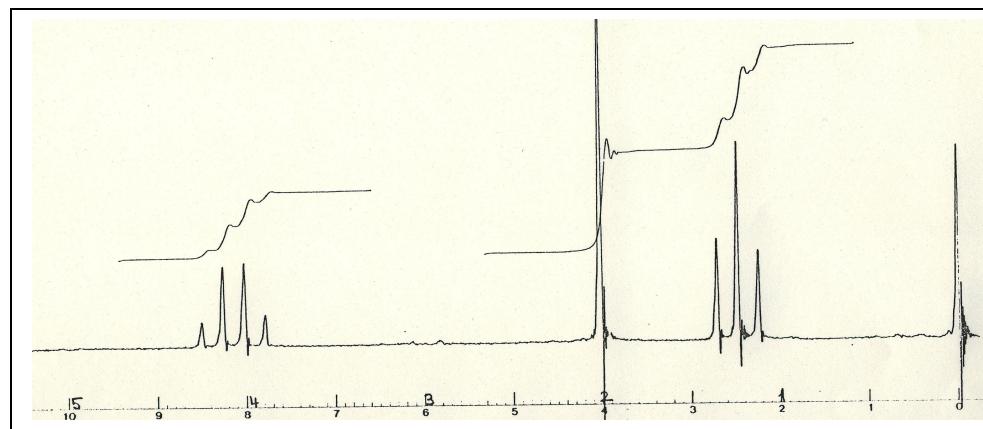
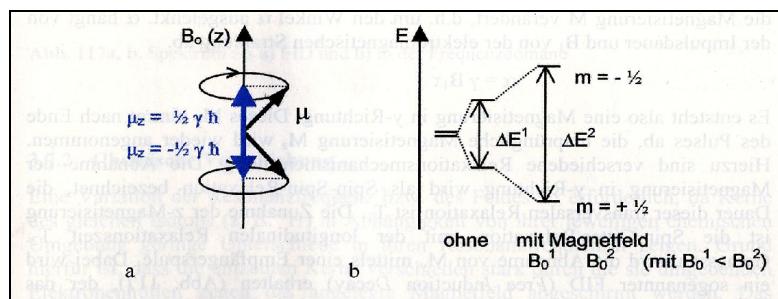


odenwald schule

CTA - AUSBILDUNG

13. KLASSE

KERNMAGNETRESONANZ - SPEKTROSKOPIE (NMR)



THEORIETEIL

1. ALLGEMEINE GRUNDLAGEN

Die NMR-Spektroskopie nutzt die Wechselwirkung elektromagnetischer Wellen im Bereich der Radiowellen mit Materie. Ihre Lage im Spektrum ist Abb. 1 zu entnehmen.

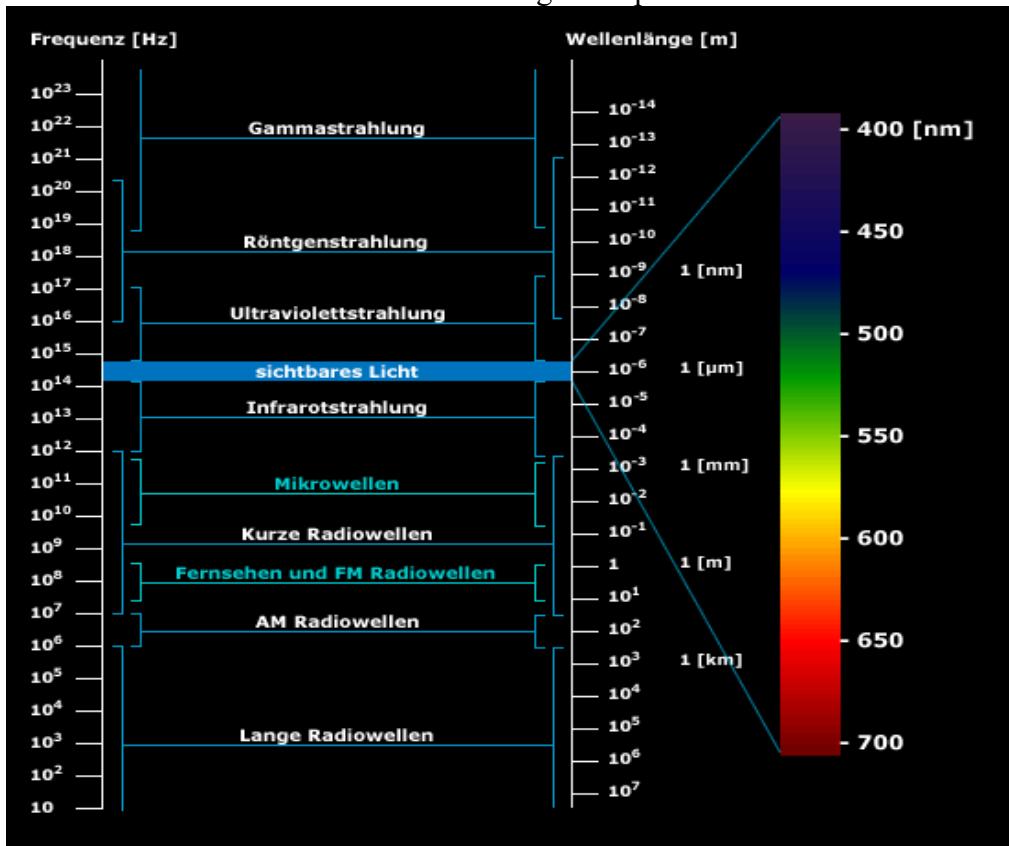


Abb. 1: Elektromagnetisches Spektrum

Die Abbildung aus Latscha/Linti/Klein S. 387 zeigt, dass NMR und ESR, also Kernmagnet- und Elektronenspinresonanz, Phänomene niedriger Energie des elektromagnetischen Spektrums sind. Wegen der geringeren Bedeutung und Verbreitung wird auf die ESR verzichtet.

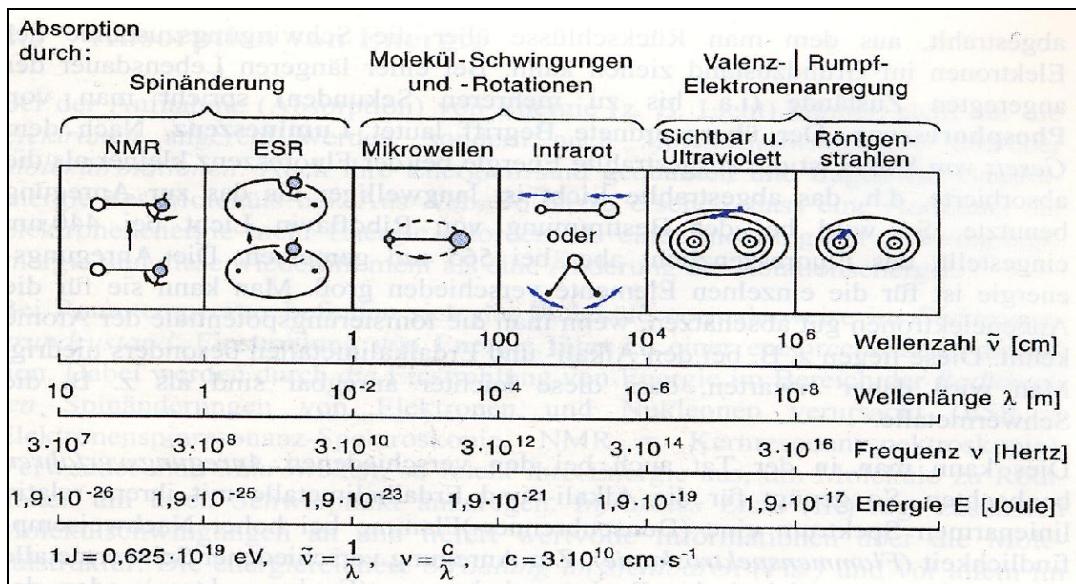


Abb. 2: Spektroskopiearten

NMR-Vorgänge sind – im Gegensatz zu den übrigen behandelten Spektroskopiearten – Wechselwirkungen zwischen elektromagnetischen Wellen und Atomkernen. Ein weiterer Unterschied besteht hinsichtlich der Voraussetzungen:

Die Probe muss nicht nur mit Radiowellen bestrahlt werden, sondern sie muss sich auch in einem Magnetfeld befinden.

NMR-Spektroskopie basiert auf der doppelten Wechselwirkung zwischen Magnetfeld/Radiowellen mit Atomkernen.

NMR-Spektroskopie gelingt aber nicht mit alle Kernen der verschiedenen Elemente und auch nicht mit allen Elementen – eher mit nur wenigen. Denn auch hier gilt eine Auswahlregel:

NMR aktiv sind nur Kerne mit einem **magnetischen Moment μ** , das durch einen **Kernspin p** (Eigendrehimpuls) hervorgerufen wird. p ist abhängig von der **Spinquantenzahl I** des Kerns. Sie muss $\frac{1}{2}$ betragen.

Tabelle 1 zeigt, dass nur Kerne mit **ungerader Protonenzahl oder Neutronenzahl**, sog. **u-g-** oder **g-u-Kerne** diese Forderung erfüllen:

Tabelle 42. Zusammenhang zwischen I und der Anzahl von Neutronen und Protonen im Atomkern (g: gerade Anzahl, u: ungerade Anzahl)

Zahl der Protonen	Zahl der Neutronen	I
g	g	0
g	u	$1/2, 3/2, 5/2, \dots$
u	g	$1/2, 3/2, 5/2, \dots$
u	u	$1, 2, 3, \dots$

Tabelle 1: Kern mit Spinquantenzahlen (a.a. S. 411)

Tabelle 2 gibt Aufschluss über Isotope, die NMR-aktiv sind:

Isotop	I	nat. Häufigkeit %	$\gamma/10^7 T^{-1} s^{-1}$	relat. Empfindlichkeit
1H	$1/2$	99,98	26,752	1
^{10}B	3	19,6	2,875	0,02
^{11}B	$3/2$	80,4	8,584	0,16
^{13}C	$1/2$	1,11	6,728	0,016
^{14}N	1	99,63	1,934	0,001
^{15}N	$1/2$	0,366	-2,712	0,001
^{17}O	$5/2$	0,038	-3,628	0,03
^{19}F	$1/2$	100	25,181	0,83
^{31}P	$1/2$	100	10,841	0,07

Tabelle 2: „Daten“ diverser Kerne (a.a.O. S. 413)

Die Protonenresonanz ist wegen ihrer relativ hohen Empfindlichkeit besonders geeignet.

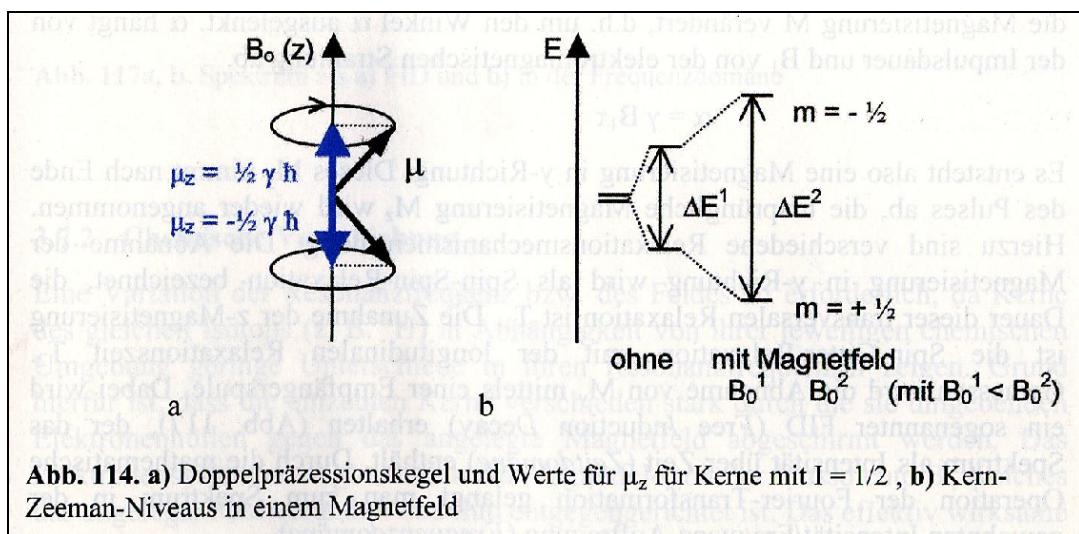
Physikalisch gilt dann für Kerne und Elemente, die die Auswahlregel erfüllen:

$$p = \sqrt{I(I+1)}\hbar, \quad (\hbar = \frac{\hbar}{2\pi}, \quad \hbar = 6,626176 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

Planck'sches Wirkungsquantum)

$$\mu = \gamma \cdot p$$

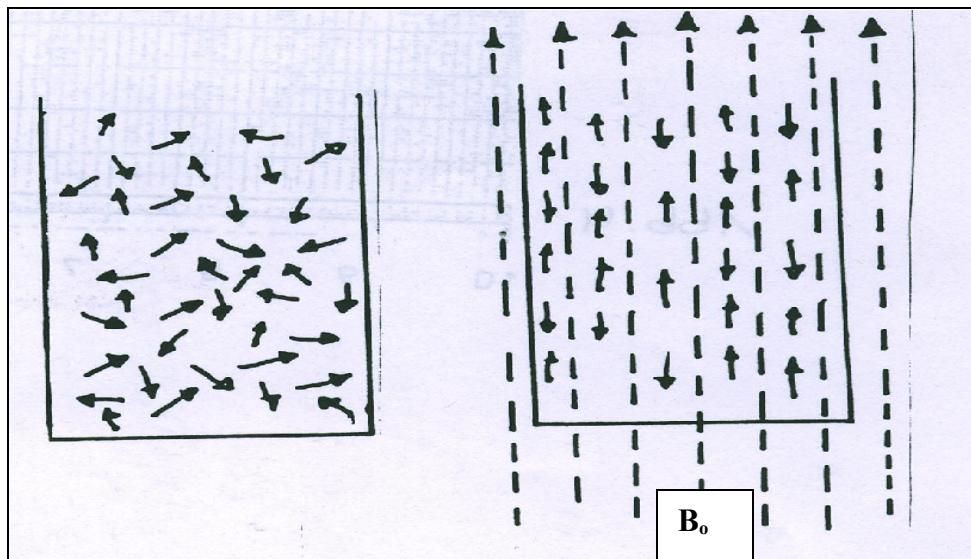
Werden Kerne mit einer Spinquantenzahl von $\frac{1}{2}$ in ein Magnetfeld gebracht, dann hat dies Auswirkung auf das magnetische Moment, wie Abb. 114a (a.a.O. S.413) zeigt. Der entstehende Bahndrehimpuls hat zwei mögliche Orientierungen im Raum. Ihnen entsprechen (Abb. b) unterschiedliche Energieinhalte $\Delta E = E_2 - E_1$:



Dieser relativ komplexe physikalische Sachverhalt wird gewöhnlich durch das Modell der **Stabmagnete** anschaulich vereinfacht und inhaltlich reduziert:

Kerne mit einem Spin von $\frac{1}{2}$ verhalten sich wie kleine Stabmagnete. Diese sind unter „nor-malen“ Bedingungen in ihrer räumlichen Orientierung statistisch verteilt, also ungeordnet.

Bringt man sie in ein Magnetfeld mit der Stärke B_0 , so richten sie sich wie eine Kompassnadel aus. Die folgende Skizze verdeutlicht diese Vorstellung:



Den unterschiedlichen Orientierungen des Bahndrehimpulses und ihren Energieinhalten entsprechen hier die **parallele** und **antiparallele** Ausrichtung der Stabmagnete, also in und gegen die Richtung des äußeren Magnetfeldes. Es ist evident, dass die parallele Orientierung „energiärmer“ als die antiparallele ist.

Aus Abb. 114 b geht auch hervor, dass **ΔE abhängig von B_0** ist. Je größer B_0 desto höher die Energieunterschiede und damit die Auflösung des Gerätes.

Damit stellt sich aber auch die Frage, wie die Übergänge von **E_1 (Grundzustand)** nach **E_2 (angeregter Zustand)** ermöglicht werden können.

Aus den Grundlagen der Spektroskopie (Definition, $E = h \cdot v$) ist bekannt, dass Anregungen durch Absorption elektromagnetischer Wellen („Energieübertragung“) möglich ist. Die Größe der Energie, die Frequenz der Strahlung hängt von ΔE ab. Die Energieunterschiede bei Kernresonanzvorgängen sind relativ klein, sodass Radiowellen ausreichen. Die folgende Tabelle zeigt die Korrelation für Protonenresonanz:

Tabelle 44. Magnetische Flussdichten und Messfrequenzen für die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie

B_0	Messfrequenz/MHz	B_0	Messfrequenz/MHz
1,41	60	5,87	250
1,88	80	7,05	300
2,11	90	9,40	400
2,35	100	11,74	500
4,70	200	14,09	600

Es ist also möglich, mit unterschiedlichen Magneten und zugehörigen Messfrequenzen Kern-resonanz-Untersuchungen durchzuführen.

Unser Routinegerät arbeitet mit 60 MHz und einem Permanentmagneten mit einer Flussdichte von 1,41 Tesla. Stand der Technik ist die mehr als 10fache Leistung durch Kryotechnik (Su-praleitung).

NMR-Parameter:

In der Spektroskopie werden die Absorptionsphänomene meist in Abhängigkeit der Energie oder der Frequenz oder der Wellenlänge oder der Wellenzahl gemessen.

In der NMR-Spektroskopie sind diese Größen zusätzlich vom Magnetfeld und damit vom Gerät abhängig. Da verschiedene Geräte mit unterschiedlichen Magnetflussdichten im Handel sind, braucht man Größen, die den Einfluss der Magnetfeldstärke eliminieren, um zu einheitlichen Spektren zu kommen. Man braucht also eine definierte Skala (0 bis x), die von B_0 un-abhängig, also feldunabhängig, ist.

Dies gelingt durch 2 Maßnahmen:

1. Definition des Nullpunktes durch eine Referenzsubstanz, auch **Standard** genannt(TMS für ^1H - und ^{13}C -Resonanz) als Bezugsgroße für die Signale der Untersuchungssubstanzen.
2. Definition einer feldunabhängigen Skala, der sog. **Chemischen Verschiebung δ in ppm**.

Und das geht so:

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{\text{St}}}{200} \frac{\text{[Hz]}}{\text{[MHz]}}$$

Man bildet die Differenz zwischen dem Signal und dem des Standards und teilt durch die Betriebsfrequenz des Spektrometers (hier 200 MHz oder auch $200 \cdot 10^6$ Hz).
Für die physikalischen Einheiten gilt:

$$\frac{\text{[Hz]}}{\text{[MHz]}} = \frac{\text{[Hz]}}{10^6 \text{ [Hz]}}$$

und mit $1/10^6 = 1 \text{ ppm}$ oder auch 1 Teilchen pro 1 Million Teilchen, wie Prozent oder Promille, wobei sich Hz herauskürzt. So entsteht die Skala der

Chemischen Verschiebung in δ [ppm]

Üblicherweise mit Werten zwischen 0 (TMS) und 10.

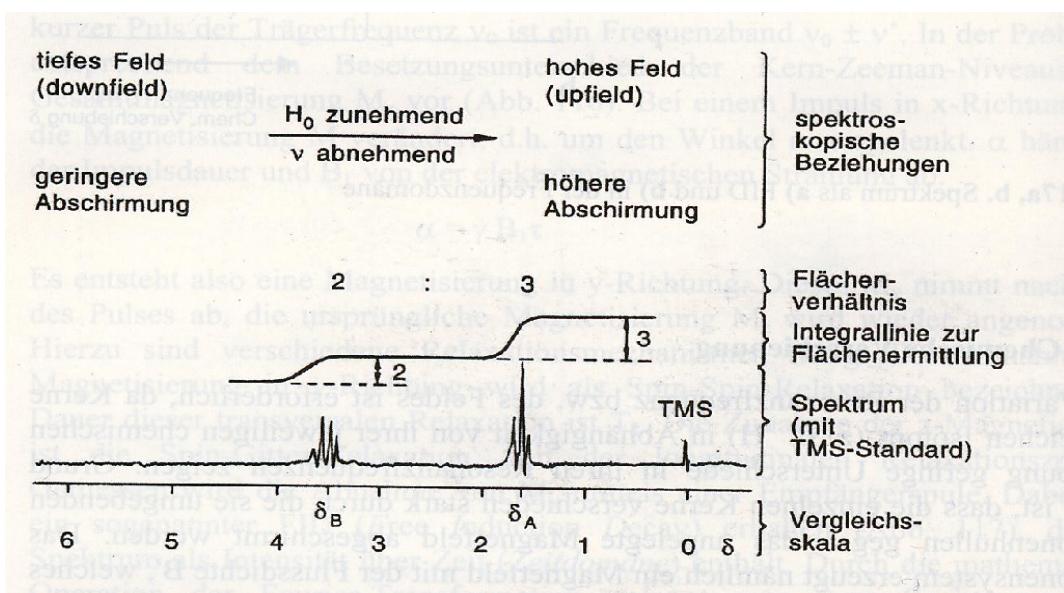


Abb. 118. 60 MHz-CW- ^1H -NMR-Spektrum von Bromethan, $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—Br}$, mit Erläuterungen