

NMR - Kernmagnetische Resonanzspektroskopie

Protokoll zum Versuch des PC 2 Praktikums von
Vincent Kümmerle & Elvis Gnaglo & Julian Brügger

Universität Stuttgart

Autoren: Vincent Kümmerle, 3712667
st187541@stud.uni-stuttgart.de

Elvis Gnaglo, 3710504
st189318@stud.uni-stuttgart.de

Julian Brügger, 3715444
st190050@stud.uni-stuttgart.de

Gruppennummer: A05

Versuchsdatum: 07.01.2025

Betreuer: Valentin Bayer

Erstabgabedatum: 14. Januar 2026

Abstract: In diesem Versuch wurde anhand verschiedener Proben die Messtechnik der NMR-Spektroskopie untersucht. Dazu wurden im ersten Versuchsteil die Spin-Gitter-Relaxationszeit $T_1 = 64,59$ ms und die Spin-Spin-Relaxationszeit $T_2 = 78,60$ ms einer CuSO_4 -Lösung über das Inversion-Recovery- und Carr-Purcell-Experiment bestimmt. Anschließend wurde die NMR-Bildgebung durch die Messung von zwei Wasserproben sowie einer 2D Messung eines Buschstabens untersucht. Zum Schluss wurde die chemische Verschiebung über die Messung verschiedener fluorhaltiger Proben gegen CFCl_3 als Standard gemessen. Dabei wurde für $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{F}$ eine Verschiebung von $\delta = -83,8097$ ppm und für Perfluortributylamin Verschiebungen von $\delta = -135,3912$ ppm, $\delta = -122,0823$ ppm und $\delta = -26,6081$ ppm ermittelt.

Inhaltsverzeichnis

1	Theorie	1
1.1	Grundlagen der Kernmagnetischen Resonanzspektroskopie	1
1.2	Magnetische Wechselwirkungen	1
1.3	Spinrelaxation	2
1.4	Relaxationszeiten	3
1.5	Bildgebung	3
2	Versuchsdurchführung	4
2.1	Kernspinrelaxation von Lösungen paramagnetischer Ionen	4
2.1.1	Inversion-Recovery-Experiment	4
2.1.2	Carr-Purcell-Experiment	4
2.2	NMR-Bildgebung	4
2.2.1	Wasserproben	4
2.2.2	2D-NMR	4
2.3	Chemische Verschiebung	5
3	Messwerte	5
3.1	Inversion-Recovery-Experiment	5
4	Auswertung	6
4.1	Kernspinrelaxation von Lösungen paramagnetischer Ionen	6
4.1.1	FID-Messungen	6
4.1.2	Relaxationszeiten	7
4.2	NMR-Bildgebung	12
4.2.1	Wasserproben	12
4.2.2	2D-NMR	14
4.3	Chemische Verschiebung	15
5	Fehlerbetrachtung	19
6	Zusammenfassung	20
7	Literatur	20

1 Theorie

Die Kernmagnetische Resonanzspektroskopie (nuclear magnetic resonance spectroscopy, kurz NMR) ist eine Spektroskopieart, bei der Atome mit einem von null verschiedenen Kernspin detektiert werden können. Im Rahmen dieses Versuches wird der Fokus auf die Untersuchung von Spinrelaxationszeiten und der NMR-Bildgebung gelegt.

1.1 Grundlagen der Kernmagnetischen Resonanzspektroskopie

In diesem Versuch werden NMR-Spektren der Kerne ^1H und ^{19}F aufgenommen. Beide besitzen eine Kernspinquantenzahl von $I = \frac{1}{2}$. Der Kernspin \vec{I} der beiden Kerne mit $I = \frac{1}{2}$ hat den Betrag $|\vec{I}| = \sqrt{I(I+1)}\hbar$.^[1] Der Kernspin \vec{I} ist proportional zum magnetischen Moment $\vec{\mu}$:

$$\vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{I} \quad (1)$$

Die potentielle Energie des Kernspins, die die Zeeman-Wechselwirkung charakterisiert, ist durch Gleichung 2 beschrieben.

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\mu_z \cdot B_0 = \hbar \cdot \gamma \cdot B_0 \cdot m_I \quad (2)$$

m_I ist hierbei die magnetische Kernspinquantenzahl, die Werte von $m_I = -I$ bis $+I$ annehmen kann und γ beschreibt das gyromagnetische Verhältnis. Als Auswahlregel für den Energieniveau-Übergang gilt $\Delta m_I = \pm 1$. Bei den verwendeten Magnetfeldern im Bereich von $B_0 \approx 1 - 22 \text{ T}$ liegen die Einstrahlungsfrequenzen im Radiowellenbereich.

1.2 Magnetische Wechselwirkungen

Wechselwirkungen und elektronische Effekte in chemischen Verbindungen können zu Aufspaltungen oder Verschiebungen führen. Zu nennen sind hier vor allem die chemische Verschiebung δ , welche von der elektronischen Umgebung des betreffenden Kernes abhängt und zu einer chemischen Verschiebung dessen Resonanzfrequenz ν führt. Diese berechnet sich nach Gleichung 3 mit der Resonanzfrequenz ν_{Ref} der Referenzsubstanz.

$$\delta = \frac{\nu_{\text{Probe}} - \nu_{\text{Ref}}}{\nu_{\text{Ref}}} \quad (3)$$

Da δ sehr kleine Werte ergibt, werden diese nach Konvention mit 10^6 multipliziert und in ppm angegeben. Anhand dieser chemischen Verschiebung ist es möglich, bei ^{13}C - und ^1H -Spektren Rückschlüsse auf die chemische Struktur der betreffenden Substanz zu ziehen. Weiterhin können Kernspins mit anderen Kernspins koppeln, was zu Aufspaltungen im Spektrum führt. Dieser Effekt ist als skalare Wechselwirkung bekannt. Außerdem können die Kernspins bei Anwesenheit paramagnetischer Substanzen auch mit ungepaarten Elektronen koppeln.

1.3 Spinrelaxation

Die makroskopische Kernmagnetisierung M ergibt sich aus der Vektorsumme der magnetischen Momente aller Kerne innerhalb der Probe. Im thermischen Gleichgewicht resultiert daraus aufgrund der energetischen Aufspaltung des Zeeman-Effektes und der daraus folgenden Besetzungsunterschiede gemäß der Boltzmann-Statistik die Gleichgewichtsmagnetisierung M_0 in Richtung des äußeren Feldes. Da hier nur Kerne mit einem Kernspin von $I = \frac{1}{2}$ betrachtet werden, lässt sich der Betrag der Magnetisierung nach Gleichung 4 berechnen.

$$M_0 = N \frac{\gamma^2 \hbar^2 B_0}{4kT} \quad (4)$$

Beim FT-Verfahren wird ein starker Radiofrequenzimpuls kurz auf die Probe eingestrahlt, wodurch der Gleichgewichtszustand gestört wird. Dabei wird der longitudinale Magnetisierungsvektor aus der z -Richtung in die transversale Ebene (x, y -Ebene) ausgelenkt. Nach Erreichen der x, y -Ebene wird der RF-Impuls gestoppt und der zeitliche Verlauf der Präzession dieser Quermagnetisierung durch die Empfängerspule als Induktionsspannung detektiert, welche später in Form einer Intensität am Computer ausgegeben wird. Dieses Signal, der Free Induction Decay (FID), klingt mit der effektiven Relaxationszeit T_2^* ab, welche sowohl die molekulare Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 als auch Inhomogenitäten des statischen Magnetfeldes berücksichtigt. Der Ablauf dieser Messtechnik mit Sender- und Empfängerspule ist in Abbildung 1 schematisch dargestellt. Mittels Fouriertransformation wird das Signal der Präzessionsbewegung als klassische Lorentzkurve dargestellt.

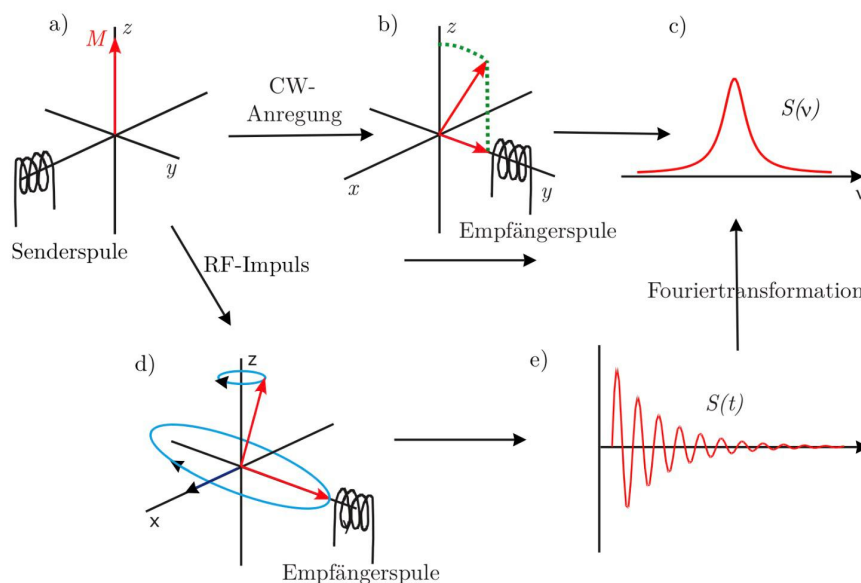


Abb. 1: Schematische Darstellung der FT-Messtechnik zur Bestimmung des FID-Signals (unterer Pfad) und des Absorptionsspektrums durch Fouriertransformation.^[1]

Nach Bloch stellt sich diese Gleichgewichtsmagnetisierung nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung ein, was für die Magnetisierung in z -Richtung folgende Gleichung ergibt:

$$\frac{\partial M_z}{\partial t} = -\frac{(M_z - M_0)}{T_1} \quad (5)$$

Die Relaxationszeit T_1 ist hierbei die Spin-Gitter-Relaxationszeit, die den Energieaustausch zwischen Spinsystem und den Freiheitsgraden der benachbarten Atome und Moleküle beschreibt, welche als Gitter aufgefasst werden.

1.4 Relaxationszeiten

Um die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 zu messen, wird eine Inversion-Recovery-Sequenz, bestehend aus einer $180^\circ - \tau - 90^\circ$ -Impulsfolge, eingesetzt. Die Richtung der Magnetisierung wird durch den 180° -Impuls entlang der z -Achse invertiert und nach einer varierten Wartezeit τ , in der die Spins durch die Spin-Gitter-Relaxation langsam wieder in den Gleichgewichtszustand zurückkehren, durch einen 90° -Impuls in die xy -Ebene geklappt, wo sie detektiert werden kann. Durch Einsetzen von $M_z(\tau = 0) = -M_0$ in Gleichung 5 lässt sich Gleichung 6 herleiten.

$$M_z(\tau) = M_0 \left(1 - 2e^{-\frac{\tau}{T_1}} \right) \quad (6)$$

Die Bestimmung der Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 erfolgt mittels der Carr-Purcell-Impulssequenz. Dabei wird nach einem anfänglichen 90° -Puls eine Serie von 180° -Refokussierungsimpulsen eingestrahlt, um den durch Feldinhomogenitäten verursachten Phasenverlust der Spins umzukehren und eine Folge von Spinechos zu erzeugen. Die Abnahme der Amplitude der Echos hängt dabei nur von der Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 ab. Die Amplitude des Spinechosignals zum Zeitpunkt $t = 2n\tau$ lässt sich durch Gleichung 7 beschreiben.

$$M(t) = M_0 \cdot e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (7)$$

1.5 Bildgebung

Bei der NMR-Bildgebung werden zwei- oder dreidimensionale Bilder von Objekten durch eine orts aufgelöste Erfassung der Probe erstellt. Wirkt ein homogenes Magnetfeld B_0 , welches von einem linearen Gradienten $G_x = \frac{\partial B}{\partial x}$ in x -Richtung überlagert wird, so ist ein linearer Zusammenhang zwischen der Frequenz und der x -Position beobachtbar. Zur Aufnahme eines zweidimensionalen Schnittbildes wird ein Gradient in z -Richtung während des Anregungsimpulses angelegt (Schichtselektion), sodass nur Kerne in einer bestimmten Ebene die Resonanzbedingung erfüllen. Die Ortskodierung innerhalb dieser Schicht erfolgt anschließend durch Gradienten in x - und y -Richtung (Frequenz- und Phasenkodierung). Mit ihr ist es möglich die Resonanzbedingung in Abhängigkeit des Gradienten zu bestimmen. Ein frequenzselektiver RF-Impuls der Form einer $\sin(x)/x$ -Funktion wird verwendet, um eine gute Auflösung zu erhalten.

2 Versuchsdurchführung

Vor Beginn der Messungen wurde der „Daily-Check“ durchgeführt. Dafür wurde die Probe Daily-Check Sample in das Spektrometer gestellt und die Messung gestartet. Als nächstes wurde mit derselben Probe ein FID-Signal aufgenommen, indem die Parameter auf NS = 10, RD = 1 s, Receiver Gain = 66 dB, detection mode = magnitude eingestellt wurden.

2.1 Kernspinrelaxation von Lösungen paramagnetischer Ionen

Die Probe der CuSO₄-Lösung (0,01 M) wurde ins Spektrometer eingesetzt und das FID-Signal in gleicher Weise wie bei der Daily-Check-Probe aufgenommen.

2.1.1 Inversion-Recovery-Experiment

Für die Messung der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 der CuSO₄-Probe wurde die Messapplikation „t1_pcII“ verwendet. Vom Startwert $\tau = 0,5$ ms wurden insgesamt 18 Messungen mit τ -Werten von 0,5 ms bis 180,5 ms durch Erhöhung in 10 ms Schritten durchgeführt und die Signalintensität aus den aufgenommenen Spektren abgelesen.

2.1.2 Carr-Purcell-Experiment

Für die Messung der Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 der CuSO₄-Probe wurde die Messapplikation „cpmg_pcII“ verwendet. Für Carr-Purcell-Experiment wurden 20 Echos mit $\tau = 20$ ms verwendet, damit die Amplitude des letzten Echos ungefähr ein Zehntel der Amplitude des ersten Echos entspricht. Das Spektrum wurde gespeichert und die Echoamplitude jedes Echos nach dem Versuch abgelesen.

2.2 NMR-Bildgebung

2.2.1 Wasserproben

Bei diesem Versuchsteil wurden zwei Wasserproben mit der Messapplikation „imaging1_pcII“ im Spektrometer gemessen. Dafür wurden die Proben zuerst mit einer Ausrichtung von 0° und anschließend mit einer Ausrichtung von 90° gemessen.

2.2.2 2D-NMR

Im zweiten Teil dieses Versuchs wurde eine andere Probe mit der Messapplikation „imaging2_pcII“ gemessen. Dazu wurde die Probe mit einer Ausrichtung von 0° im Spektrometer gemessen. Anschließend wurde die Probe um 10° gedreht und erneut gemessen. Dies wurde so lange wiederholt, bis eine Drehung um 180° erreicht wurde.

2.3 Chemische Verschiebung

Im dritten Versuchsteil wurden die Probe CFCl_3 , eine $\text{CFCl}_3/\text{C}_6\text{H}_{11}\text{F}$ -Mischung sowie Perfluortributylamin mit der Messapplikation „fluor_ft_pcII“ und den gleichen Parametern wie im Daily-Check, aber einem Receiver Gain von 79 dB vermessen. Das für jede Probe aufgenommene FID-Signal wurde anschließend fourier-transformiert, um die entsprechenden ^{19}F -NMR-Spektren zu erhalten und die chemische Verschiebung der Signale zu bestimmen.

3 Messwerte

3.1 Inversion-Recovery-Experiment

Die Signalintensitäten in Tabelle 1 entsprechen den Startintensitäten der aufgenommenen Spektren des Inversion-Recovery-Experiments für die CuSO_4 -Probe bei den jeweiligen τ -Werten.

Tab. 1: Signalintensitäten des Inversion-Recovery-Experiments der CuSO_4 -Probe.

τ / ms	Intensität / %
0,5	-79,83638584
10,5	-61,32112332
20,5	-43,38705739
30,5	-27,67277167
40,5	-13,46031746
50,5	-1,245421245
60,5	10,12454212
70,5	19,71184371
80,5	28,42735043
90,5	35,79975580
100,5	42,53235653
110,5	48,29792430
120,5	53,46275946
130,5	57,87545788
140,5	61,89010989
150,5	65,34798535
160,5	68,29548230
170,5	71,12332112
180,5	73,78021978

4 Auswertung

4.1 Kernspinrelaxation von Lösungen paramagnetischer Ionen

4.1.1 FID-Messungen

Das aufgenommene FID-Signal der „Daily-Check-Probe“ ist in Abbildung 2 und das der Kupfersulfat-Lösung in Abbildung 3 dargestellt und beginnt wie in Unterabschnitt 1.3 beschrieben, direkt nach der vollständigen Auslenkung in die x, y -Ebene.

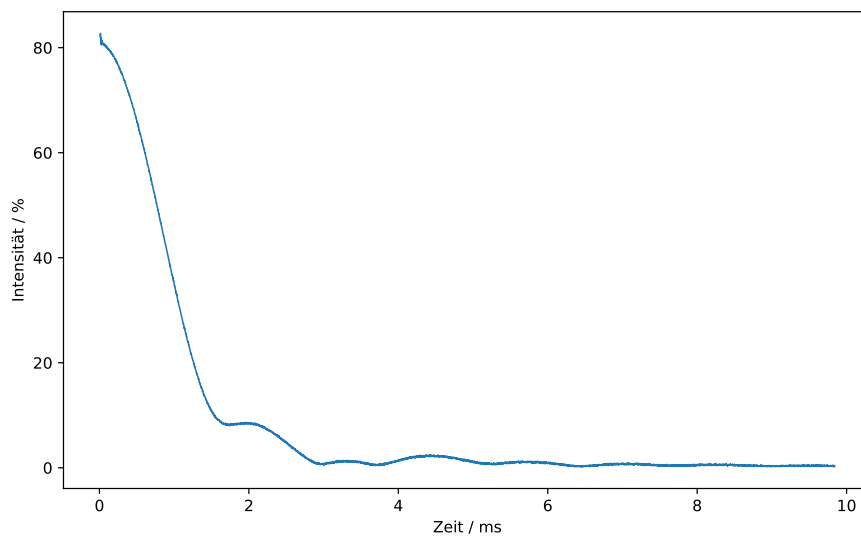


Abb. 2: FID-Signal der „Daily-Check-Probe“.

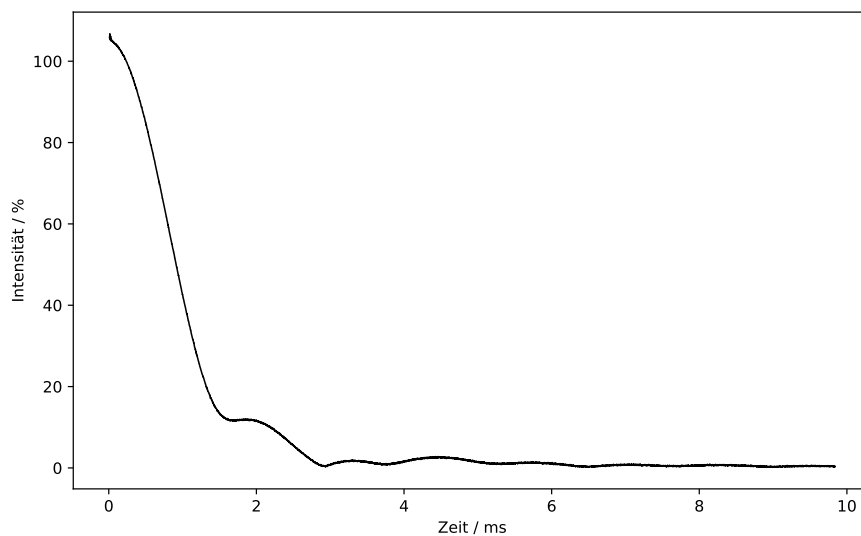


Abb. 3: FID-Signal der CuSO_4 -Probe.

Der Vergleich der beiden Messungen zeigt, dass die FID-Signale der beiden Proben sehr ähnlich verlaufen. Der einzige sichtbare Unterschied ist die gemessene Intensität beim Start der Messung, da die der „Daily-Check-Probe“ bei ungefähr 85 % und die der Kupfersulfat-Lösung bei ungefähr 105 % liegt.

4.1.2 Relaxationszeiten

Die gemessenen Signalintensitäten aus Tabelle 1 lassen sich gegen die zugehörigen τ -Werte auftragen, wie in Abbildung 4 dargestellt ist.

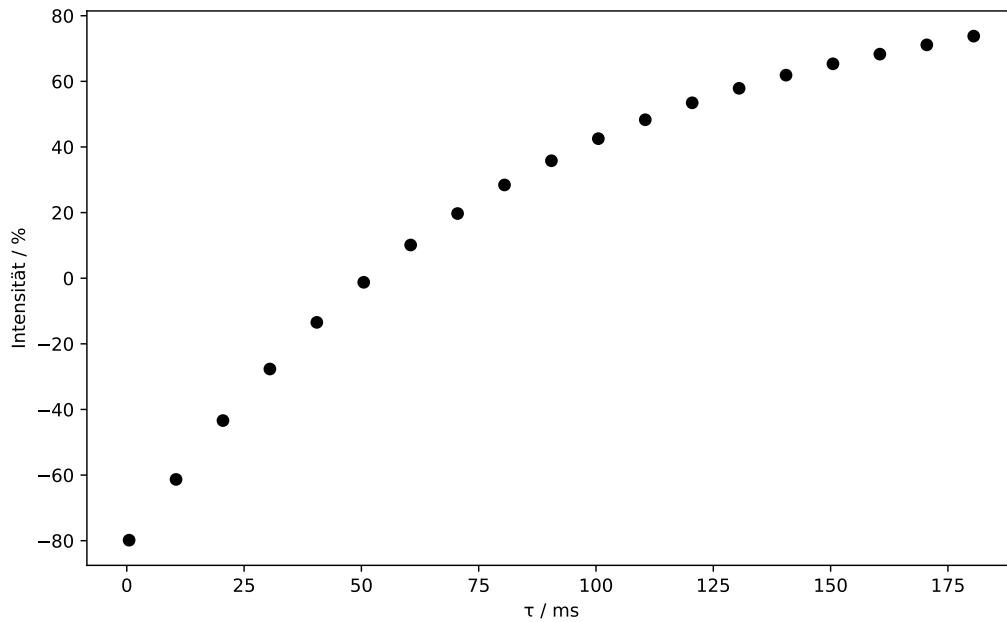


Abb. 4: Signalintensitäten für verschiedene τ -Werte der CuSO_4 -Probe.

Das aufgezeichnete Signal in Abbildung 4 ist aufgrund des 180° -Pulses negativ für kleine τ -Werte, da die Magnetisierung $M_z(\tau)$ entlang der z-Achse invertiert wird und für kleine τ -Werte der Exponentialterm in Gleichung 6 größer als 1 ist. Bei zunehmendem τ -Wert wird der Exponentialterm immer kleiner, wird bei $\tau = T_1 \cdot \ln(2)$ zu $\frac{1}{2}$ und somit die Magnetisierung $M_z(\tau)$ null. Für größere τ -Werte wird die Magnetisierung $M_z(\tau)$ positiv, da der Exponentialterm in Gleichung 6 kleiner als $\frac{1}{2}$ ist und die Magnetisierung sich dem Gleichgewichtswert M_0 annähert. Der 90° -Puls überführt die Magnetisierung $M_z(\tau)$ in die Quermagnetisierung in der xy -Ebene, welche detektiert werden kann. Da die Signalintensitäten aus Abbildung 4 folglich proportional zu der Magnetisierung $M_z(\tau)$ sind, kann die Relaxationszeit T_1 durch Gleichung 6 bestimmt werden. Dazu wird die Gleichung logarithmiert, wodurch sich Gleichung 8 ergibt.

$$\ln \left(\frac{M_0 - M_z(\tau)}{2M_0} \right) = -\frac{\tau}{T_1} \quad (8)$$

Als M_0 wird der Betrag des ersten gemessenen Intensitätswertes bei $\tau = 0,5$ ms verwendet, da dieser der negativen Gleichgewichtsmagnetisierung entspricht. Durch Auftragung von $\ln\left(\frac{M_0 - M_z(\tau)}{2M_0}\right)$ gegen τ lässt sich Abbildung 5 erstellen. Zusätzlich ist in Abbildung 5 eine Fitgerade im Bereich bis $\tau = 140,5$ ms eingetragen, da die Messwerte ab diesem Wert nicht mehr linear verlaufen.

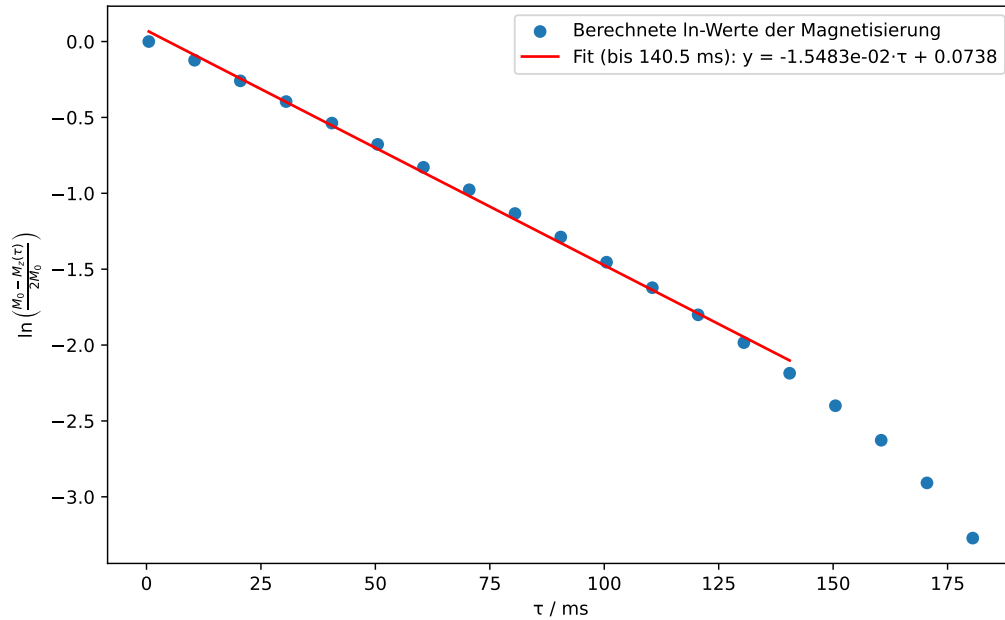


Abb. 5: Auftragung von $\ln\left(\frac{M_0 - M_z(\tau)}{2M_0}\right)$ gegen die Zeit τ .

Aus der Geradengleichung $y = m \cdot \tau + c$ des Fits mit der Steigung $m = -0,015483$ und $c = 0,0728$ lässt sich die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 nach Gleichung 8 berechnen, da m dem Wert $-\frac{1}{T_1}$ entspricht.

$$T_1 = -\frac{1}{m} = -\frac{1}{-0,015483} = 64,59 \text{ ms} \quad (9)$$

Die im Carr-Purcell-Experiment gemessenen Signalintensitäten der 20 Spinechos lassen sich gegen die Zeit τ auftragen, wie in Abbildung 6 dargestellt ist.

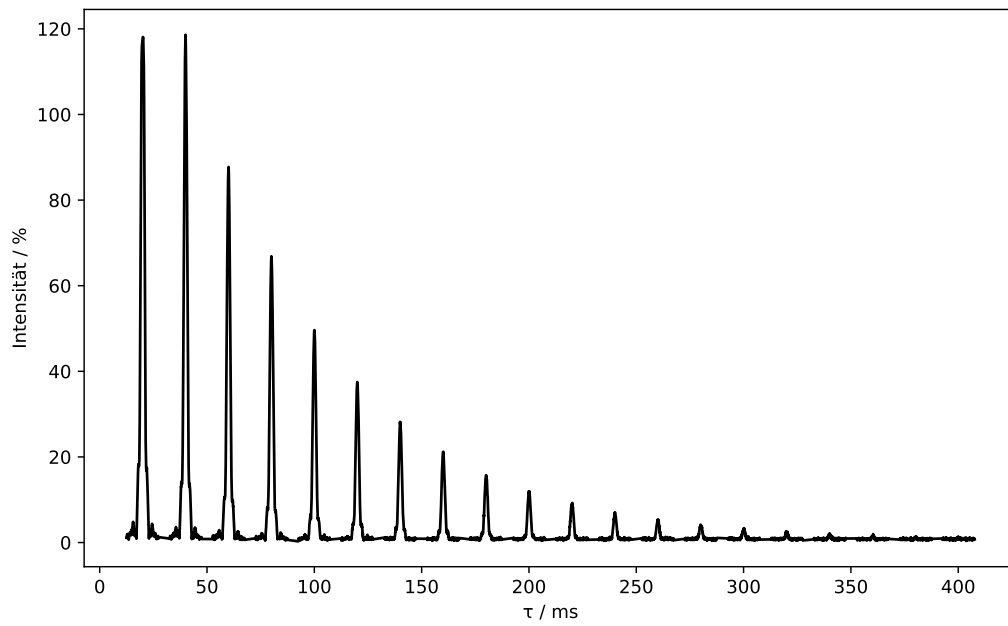


Abb. 6: Auftragung der Signalintensitäten der gemessenen 20 Spinechos gegen die Zeit τ .

Die Höhen der Spinechos aus Abbildung 6 werden mit den zugehörigen Werten für $2n\tau$ in Tabelle 2 dargestellt und entsprechen den Werten der Magnetisierung $M(2n\tau)$, die mit der Zeit τ exponentiell abnimmt. Diese Abnahme der Magnetisierung wird durch Gleichung 7 beschrieben.

Tab. 2: Signalintensitäten des Carr-Purcell-Experiments der CuSO_4 -Probe.

$2n\tau$ / ms	$M(2n\tau)$
20,2	118,095
40,0	118,617
60,0	87,741
80,0	66,868
100,1	49,621
120,0	37,500
139,9	28,181
160,1	21,224
180,0	15,733
200,2	11,963
220,2	9,264
240,0	7,085
260,0	5,379
280,0	4,170
300,2	3,358
319,8	2,592
340,1	2,131
360,4	1,990
380,4	1,447
400,0	1,349

Um die Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 zu bestimmen, wird zuerst Gleichung 7 logarithmiert, wodurch sich Gleichung 10 ergibt.

$$\ln M(t = 2n\tau) = -\frac{t}{T_2} \quad (10)$$

Dann werden die Werte aus Tabelle 2 verwendet, um mit Gleichung 10 alle logarithmierten Werte der Magnetisierung zu berechnen. Durch Auftragung von $\ln M(2n\tau)$ gegen τ lässt sich Abbildung 7 erstellen. Zusätzlich ist in Abbildung 7 eine Fitgerade eingetragen, um aus der Steigung die Relaxationszeit T_2 zu bestimmen.

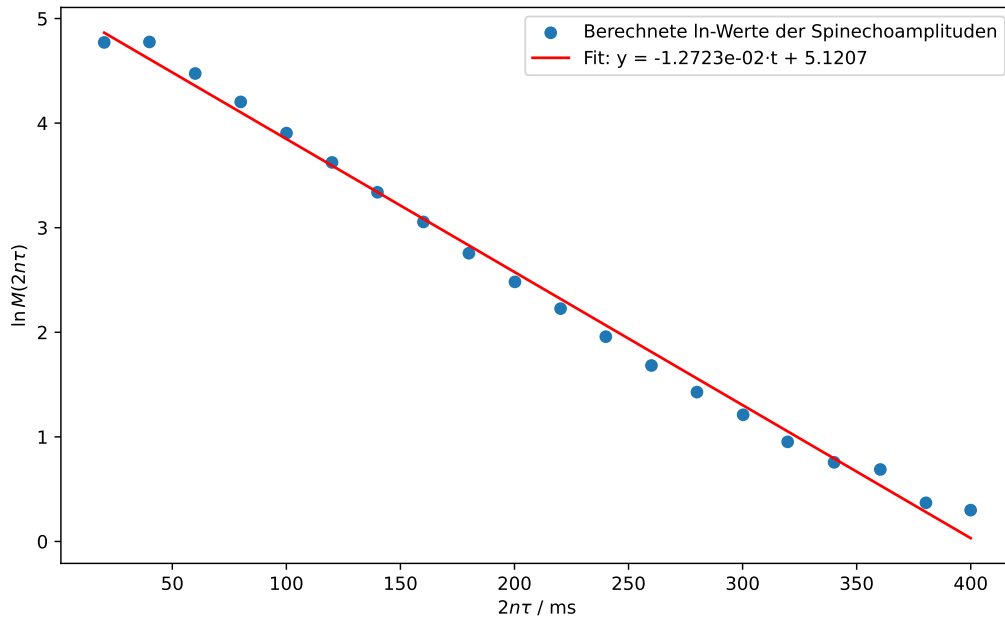


Abb. 7: Auftragung der logarithmierten Magnetisierung der gemessenen Spinechos gegen die Zeit τ .

Aus der Geradengleichung $y = m \cdot t + c$ des Fits mit $m = -0,012723$ und $c = 5,1207$ lässt sich die Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 nach Gleichung 10 berechnen, da die Steigung m dem Wert $-\frac{1}{T_2}$ entspricht.

$$T_2 = -\frac{1}{m} = -\frac{1}{-0,012723} = 78,60 \text{ ms} \quad (11)$$

Somit ist die Spin-Spin-Relaxationszeit $T_2 = 78,60 \text{ ms}$ der CuSO_4 -Probe größer als die Spin-Gitter-Relaxationszeit $T_1 = 64,59 \text{ ms}$. Dies widerspricht der Erwartung, da die Energieabgabe an das Gitter, die durch T_1 charakterisiert wird, länger sein sollte als der Verlust der Phasenbeziehung der Spins in der Relaxationszeit T_2 .

4.2 NMR-Bildgebung

4.2.1 Wasserproben

Abbildung 8 zeigt das aufgenommene Spektrum der Wasserproben bei einer Ausrichtung von 0° , also orthogonal zum Gradienten.

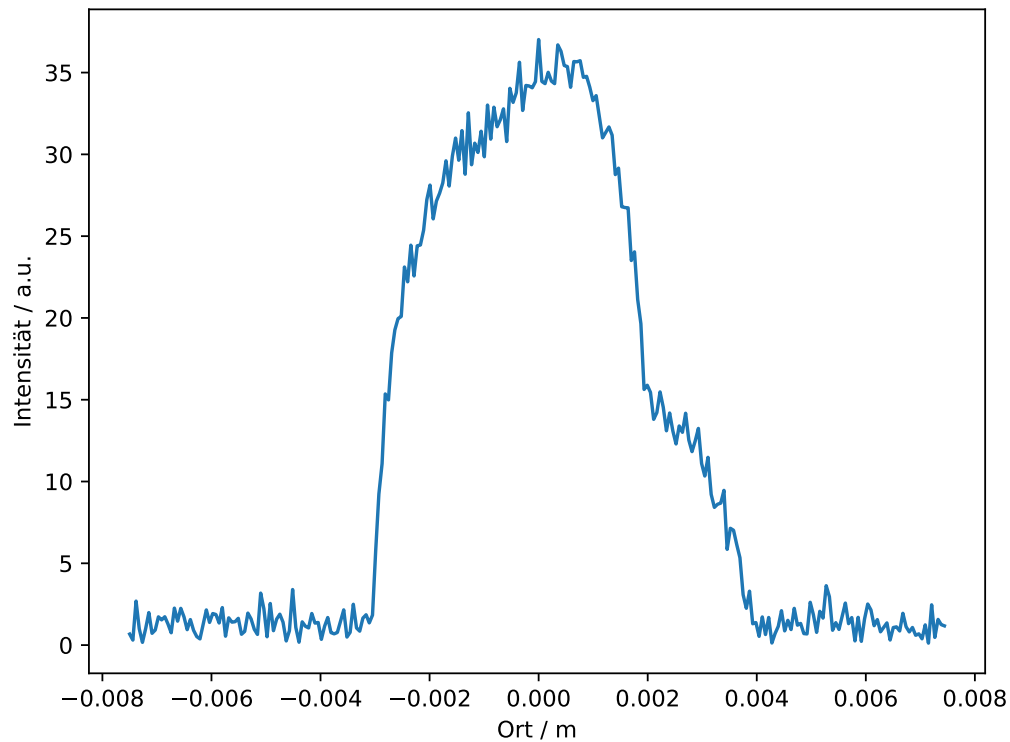


Abb. 8: Gemessenes NMR-Spektrum der beiden Wasserproben bei einer orthogonalen Ausrichtung zum Gradienten des Spektrometers.

Im Spektrum erkennt man einen großen, sehr breiten Peak. Dieser kommt durch die Positionierung der beiden Proben zustande, da diese bei einer Ausrichtung von 0° den gleichen Abstand zur Gradientenquelle besitzen und somit das gleiche Magnetfeld an allen Stellen in der Probe erfahren. Die Absenkung an der Seite kommt durch eine Messungenauigkeit zustande, bei der eine Probe einen leicht veränderten Abstand zur Gradientenquelle besitzt. Abbildung 9 zeigt das aufgenommene Spektrum bei einer Ausrichtung von 90° .

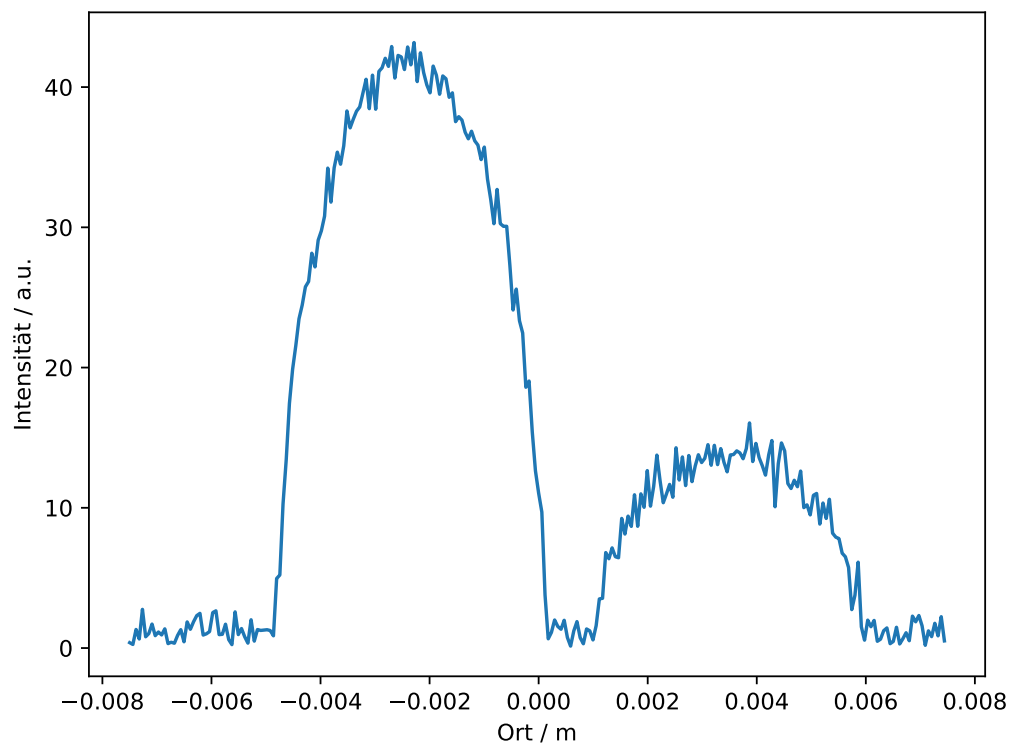


Abb. 9: Gemessenes NMR-Spektrum der beiden Wasserproben bei einer parallelen Ausrichtung zum Gradienten des Spektrometers.

Im Spektrum sind nun zwei Signale zu sehen. Das kommt daher, dass die Proben nach der Drehung hintereinander in der Richtung des Gradienten liegen und deshalb eine unterschiedliche Magnetfeldstärke erfahren.

4.2.2 2D-NMR

Abbildung 10 zeigt das aufgenommene 2D-NMR der Probe von der Seite.

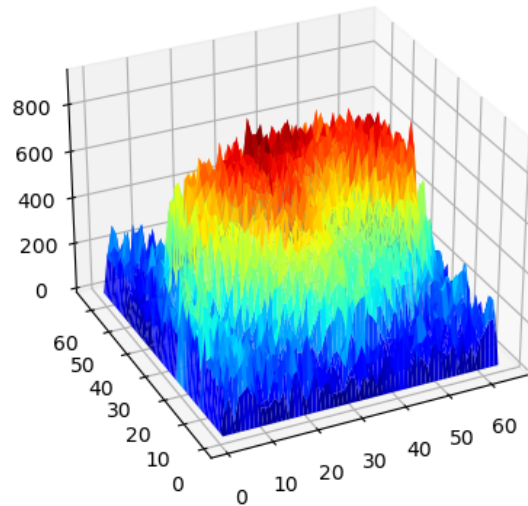


Abb. 10: Gemessenes 2D-NMR-Spektrum der Probe von der Seite.

Im Spektrum sind die einzelnen Schichten in denen Wasserstoffatome detektiert wurden, farblich ihrer Intensität und damit ihrer Spindichte nach markiert. Es wird ersichtlich, dass die Probe in der Mitte die höchste Spindichte hat, was darauf deuten lässt, dass sich dort das Wasser im Probenröhrchen befindet. Abbildung 11 zeigt das gleiche Spektrum von oben.

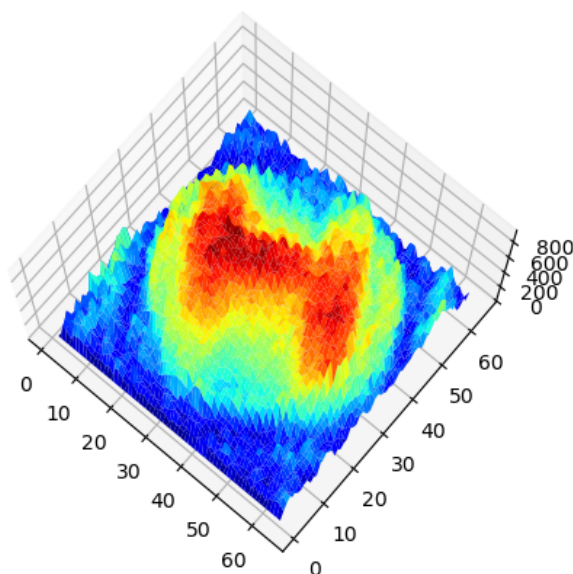


Abb. 11: Gemessenes 2D-NMR-Spektrum der Probe von oben.

Durch die Ansicht von oben, wird erkenntlich, dass es sich bei der Probe um den Buchstaben H handelt, der mit Wasser gefüllt ist. Man erkennt außerdem das Probenröhrchen, in dem sich die Probe befindet, an der türkisen Umrandung, sowie die Probenkammer des NMR-Spektrometers an der dunkelblauen Fläche. Die Enden der beiden parallelen Striche des H's sind aufgrund von mangelnder Genauigkeit bei der Ausrichtung der Probe nicht so intensiv wie der Rest des Buchstabens.

4.3 Chemische Verschiebung

In Abbildung 12 ist das fouriertransformierte ^{19}F -Spektrum im relevanten Frequenzbereich der CFCl_3 -Probe abgebildet.

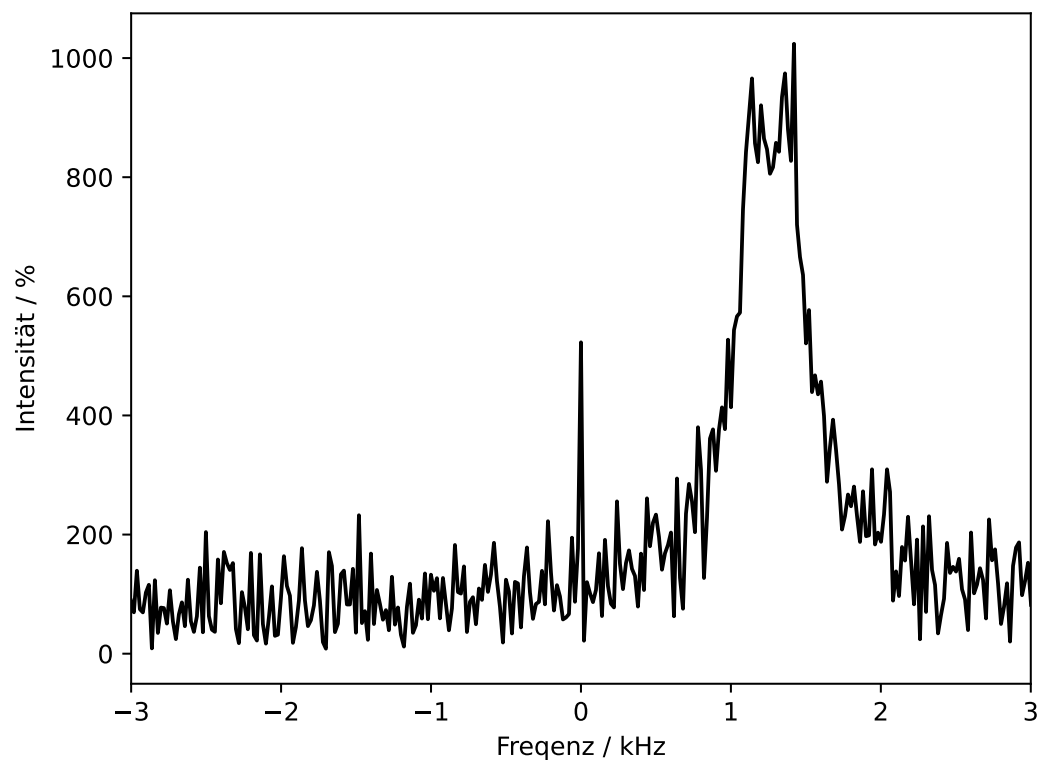


Abb. 12: Das ^{19}F -Spektrum von Trichlorfluormethan.

Das Maximum liegt bei einer Frequenz zwischen 1,2kHz und 1,4kHz und ist dem Fluoratom im Trichlorfluormethan zuzuordnen. Trichlorfluormethan wird als interner Standard für das Fluorcyclohexan-Spektrum verwendet.

Abbildung 13 zeigt das fouriertransformierte ^{19}F -Spektrum von Fluorcyclohexan mit Trichlorfluormethan als internem Standard.

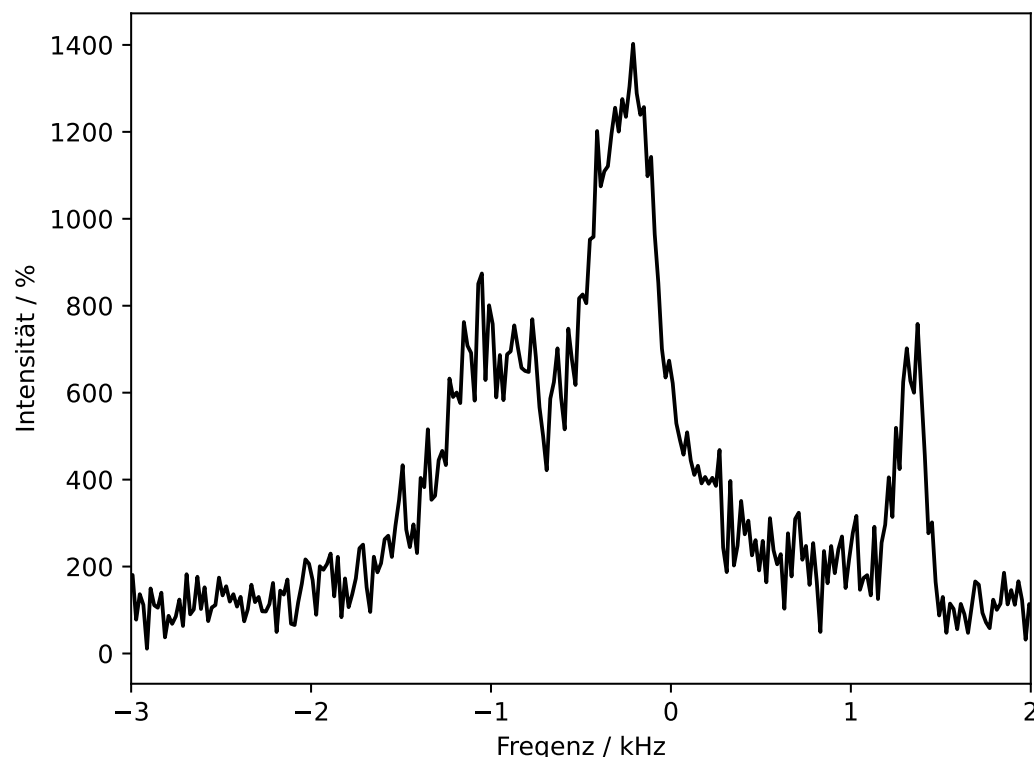


Abb. 13: Das ^{19}F -Spektrum von Fluorcylohexan mit Trichlorfluormethan als internem Standard.

Der rechte Peak, dessen Maximum bei 1,36 kHz liegt, ist aufgrund des ähnlichen Frequenzwertes dem internen Standard Trichlorfluormethan zuzuordnen. Der Peak links davon, der die höchste Intensität besitzt und dessen Frequenz bei $-0,21$ kHz liegt ist somit dem Fluor-Atom im Fluorcylohexan zuzuordnen. Der linke, schwächere Peak bei $-1,00$ kHz ist aufgrund der 1,3-diaxialen Wechselwirkungen der weniger stabilen Konformation zuzuordnen, bei der der Fluorsubstituent axial steht. Da diese Form aber nicht die dominierende ist, was auch aus der geringeren Intensität des Peaks ersichtlich wird, wird hier der Fokus auf den Peak der stabileren Konformation mit dem Fluorsubstituenten in äquatorialer Stellung gelegt. Die Positionen der Peaks lassen sich dadurch erklären, dass die elektronegativen Chlorsubstituenten, das Fluoratom im CFCl_3 entschirmen, was zu einer höheren Frequenz führt, wobei der organische Cyclohexylrest, lediglich einen schwachen $+I$ -Effekt ausübt, was zu einer schwachen Abschirmung führt.

Um nun nach Gleichung 3 die chemische Verschiebung von Fluorcylohexan zu berechnen, muss zunächst die Messfrequenz von 18,76 MHz zu den Frequenzwerten addiert werden, ehe diese in die Formel eingesetzt werden können.

$$\delta_{\text{C}_6\text{H}_{11}\text{F}} = \frac{\nu_{\text{C}_6\text{H}_{11}\text{F}} - \nu_{\text{CFCl}_3}}{\nu_{\text{CFCl}_3}} = \frac{18,7598 \text{ MHz} - 18,761\,36 \text{ MHz}}{18,761\,36 \text{ MHz}} \cdot 10^6 = -83,8097 \text{ ppm} \quad (12)$$

Um die Linienbreiten zu bestimmen, wird die Halbwertsbreite FWHH (Full Width Half Height) abgelesen. Bei Fluorocyclohexan ist eine Breite von ca 0,1 kHz bei einer halben Höhe von ca. 700 % abzulesen, was einer Linienbreite von 53,3 ppm entspricht. Bei Trichlorfluormethan eine Linienbreite von ca. 0,3 kHz bei einer ungefähren halben Höhe von 380 %, was einer Linienbreite von ca. 16,0 ppm entspricht. Da die Peakbreite umgekehrt proportional zur Relaxationszeit ist, legt dies den Schluss nahe, dass die Relaxationszeit von Fluorocyclohexan kleiner als die des Trichlorfluormethan ist.

In Abbildung 14 ist das fouriertransformierte ^{19}F -Spektrum der PFTBA-Probe dargestellt.

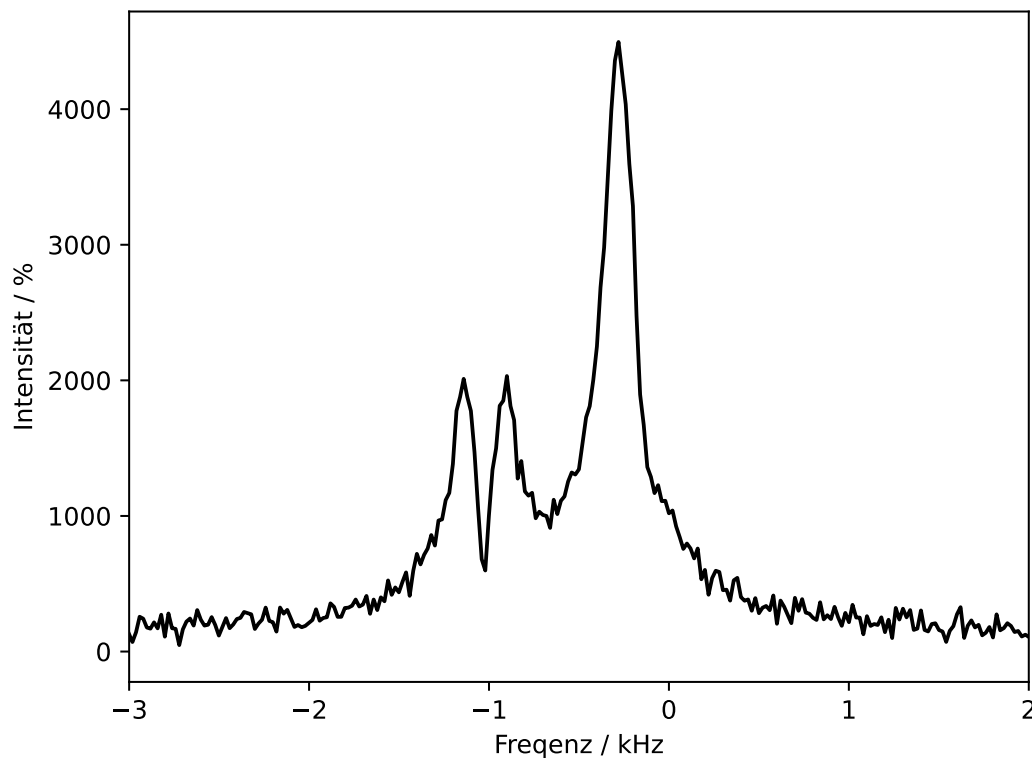


Abb. 14: Das ^{19}F -Spektrum von PFTBA.

In diesem Spektrum lassen sich drei Peaks bei den Frequenzen $-1,221 \text{ kHz}$, $-1,101 \text{ kHz}$ und $-0,240 \text{ kHz}$ identifizieren.

Unter Berücksichtigung der Betriebsfrequenz des Spektrometers ergeben sich daraus die absoluten Resonanzfrequenzen von 18,7588 MHz, 18,7589 MHz und 18,7598 MHz. Durch die Berechnung nach Gleichung 3 resultieren daraus die Werte $-135,3912$ ppm, $-122,0823$ ppm und $-26,6081$ ppm.

Die Zuordnung dieser drei Peaks lässt sich durch die elektronische Struktur des Perfluorotributylamin-Moleküls (PFTBA) erklären, wie sie auch von Ribeiro erklärt wurde.^[2] Das Signal bei $-26,6081$ ppm weist den höchsten ppm-Wert auf und gehört zu den Fluoratomen am Kohlenstoff in α -Position zum Stickstoffatom. Da Stickstoff als elektronegatives Zentrum wirkt, entzieht er der unmittelbaren Umgebung Elektronendichte, was zu einer starken Entschirmung dieser Kerne führt. Der Peak bei $-122,0823$ ppm wird den terminalen CF_3 -Gruppen zugeordnet, die am Ende der fluorierten Butylketten eine charakteristische Abschirmung erfahren.

Dass im Spektrum insgesamt nur drei Signale, trotz vier chemisch verschiedener Fluoratome für die Butylkette zu beobachten sind, liegt an der elektronischen / chemischen Ähnlichkeit der beiden mittleren Fluoratome. Wie im beigefügten Paper erläutert, weisen die Fluoratome in den mittleren β - und γ -Positionen nahezu identische chemische Umgebungen auf.^[2] Infolgedessen überlagern sich ihre Resonanzen zu einem gemeinsamen, intensiven Peak bei $-135,3912$ ppm, was die geringere Anzahl an beobachteten Signalen im Vergleich zur Anzahl der chemisch unterschiedlichen Kohlenstoffpositionen erklärt. Die grafisch ermittelten Linienbreiten der Signale in diesem Datensatz betragen circa 0,15 kHz, 0,21 kHz und 0,50 kHz, was auf der ppm-Skala Werten von 7,99 ppm, 11,19 ppm und 26,65 ppm entspricht.

5 Fehlerbetrachtung

Ein möglicher Fehler bei der Bestimmung der Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 könnte durch die Wahl der Anzahl der Echos im Carr-Purcell-Experiment entstanden sein, da die Amplitude des letzten Echos nur ungefähr ein Zehntel der Amplitude des ersten Echos betragen sollte, was den Messwerten zufolge nicht zutrifft. Die geringen Echomplituden der letzten fünf Echos könnten zu einer ungenauen Bestimmung der Relaxationszeit T_2 geführt haben, da die Werte für die Magnetisierung in diesem Bereich sehr klein sind und somit stärker vom exponentiellen Abklingverhalten abweichen können.

6 Zusammenfassung

Im ersten Versuchsteil wurde die Spin-Gitter-Relaxationszeit einer Kupfersulfat-Lösung über das Inversion-Recovery-Experiment als $T_1 = 64,59$ ms bestimmt. Anschließend wurde die Spin-Spin-Relaxationszeit derselben Lösung über das Carr-Purcell-Experiment als $T_2 = 78,60$ ms bestimmt.

Im zweiten Versuchsteil wurde die Bildgebung des NMR-Spektrometers untersucht. Dazu wurde zuerst eine Probe mit Wasser bei einer Ausrichtung von 0° gemessen, wobei ein Spektrum mit einem Peak entstand. Anschließend wurde die Probe um 90° gedreht und erneut gemessen, wobei ein Spektrum mit zwei Peaks entstand. Zum Schluss wurde ein 2D-NMR eines mit Wasser gefüllten Buchstaben aufgenommen.

Im letzten Versuchsteil wurde zunächst ein ^{19}F -Spektrum von Fluorcyclohexan mit Trichlorfluormethan als internem Standard aufgenommen. Der Trichlorfluormethan-Peak ist aufgrund der abschirmenden Chlorsubstituenten gegenüber dem Fluorcyclohexan hochfeldverschoben. für Fluorcyclohexan konnte eine chemische Verschiebung von $\delta_{\text{C}_6\text{H}_{11}\text{F}} = -83,8097$ ppm bestimmt werden. Die Linienbreite konnte als $53,3$ ppm bestimmt werden. Im Perfluortributylamin-Spektrum waren drei Peaks zu beobachten. Die chemischen Verschiebungen dieser liegen bei $-135,3912$ ppm, $-122,0823$ ppm und $-26,6081$ ppm, in der Reihenfolge sind sie den β - und γ -Fluoratomen, den endständigen CF_3 -Gruppen und schließlich den α -Fluoratomen zugeordnet. Aufgrund der sehr ähnlichen chemischen Umgebung der β - und γ -Fluorsubstituenten überlagern sich deren Peaks.

7 Literatur

- [1] H. Dilger, *2025-pc2-script-en*, **2025**.
- [2] A. A. Ribeiro, K. Umayahara, *Magnetic Resonance in Chemistry* **2003**, *41*, 107–114.