

Versuch Kernspinresonanz

Marcel Köpke & Axel Müller (Gruppe 144)

05.12.2012

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|----------|
| 1 | Theoretische Grundlagen | 3 |
| 1.1 | Ziele des Versuchs | 3 |
| 1.2 | Verhalten der Kerne im Magnetfeld | 3 |
| 1.3 | Energieniveaus und Zeemanaufspaltung | 3 |
| 1.4 | Einfluss der Umgebung der Kerne | 5 |
| 1.4.1 | Kopplung mit Nachbarkern | 5 |
| 1.4.2 | Kopplung zweier gleicher Elemente | 5 |
| 1.4.3 | Kopplung mehrerer gleicher Elemente | 5 |
| 1.4.4 | Kopplung mit verschiedenen Elementen | 5 |
| 1.5 | Intensitäten | 5 |
| 2 | Aufbau und Aufgaben | 6 |
| 2.1 | Experimenteller Aufbau | 6 |
| 2.2 | Aufgaben | 6 |
| 3 | Auswertung | 7 |
| 3.1 | Einstellen der verschiedenen Komponenten des Magnetfelds | 7 |
| 3.2 | Probe Nr.5: Dichlormethan und Trichlormethan | 7 |
| 3.3 | Probe Nr.1: Essigsäure | 7 |
| 3.4 | Probe Nr.2: Ethanol | 8 |
| 3.5 | Probe Nr.8: Ethanol+HCl | 8 |
| 3.6 | Probe Nr.3: iso-Propanol | 9 |
| 3.7 | Probe Nr.9: n-Propanol | 9 |

1 Theoretische Grundlagen

1.1 Ziele des Versuchs

Dieser Versuch soll eine Einführung in die Kernspinresonanz (NMR) gegeben werden. Im wissenschaftlichen Bereich ist die NMR vor allem für die organische Chemie und die Biochemie interessant. Der Grund hierfür ist, dass mittels NMR vor allem Moleküle mit Wasserstoff und Sauerstoff untersucht und deren Molekularstrukturen bestimmt werden können.

1.2 Verhalten der Kerne im Magnetfeld

Wir betrachten die Kerne eines Moleküls mit einem Spin \vec{I} und dem Betrag

$$I = \hbar\sqrt{i(i+1)}$$

In diesem Versuch werden hauptsächlich H-Atomkerne, also Protonen, untersucht. Dies sind Fermionen mit dem Spin $I = \frac{1}{2}$. Für den Spin kann noch das magnetische Moment bestimmt werden:

$$\mu_{\vec{I}} = \frac{gS\mu_B}{\hbar}\vec{I} = \gamma\vec{I}$$

Der Spin ist gequantelt und damit auch das magnetische Moment des Kerns. Hier betrachtet man die z-Komponente, die parallel zum Magnetfeld orientiert ist.

$$\mu_z = m\gamma\hbar$$

1.3 Energieniveaus und Zeemanaufspaltung

Wir betrachten nun die möglichen Energien. Für die möglichen Energien erhalten wir:

$$E = -\mu_z B_0 = \pm \frac{1}{2}\gamma\hbar B_0$$

Diese aufgespaltenen Energieniveaus werden Zeeman-Niveaus genannt. Aus der Boltzmannverteilung erhält man die Verteilung auf die Energieniveaus:

$$\frac{n_2}{n_1} = \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{k_B T}\right)$$

Entwickelt man nun die Exponentialfunktion so erhält man:

$$\frac{n_2}{n_1} = 1 - \frac{\gamma\hbar B_0}{k_B T}$$

Man sieht, dass das Verhältnis der Besetzungen vom angelegten Magnetfeld und der Temperatur abhängig ist. Die Manipulation der Besetzungsverteilung ist durch das Einstrahlen einer elektromagnetischen Welle möglich, für die gelten muss:

$$h\nu = \Delta E = \gamma\hbar B_0$$

Dies führt zum einen zur Absorption der Strahlung durch die Kerne, wenn diese sich auf dem niedrigeren Niveau befinden und einem Umklappen des Spins von $\frac{1}{2}$ auf $-\frac{1}{2}$. Ebenso führt es zu spontaner Emission von Strahlung, wenn Kerne aus einem höheren Niveau Energie abgeben. Diesen Effekt kann man messen, indem man die Probe mit einer Empfängerspule für Radiowellen umgibt. Wenn bei Resonanzfrequenz der Übergang zwischen den Niveaus angeregt wird, so sollte sich bei Absorption ein Einbruch der Signalintensität an dieser Stelle detektieren lassen. Dieser Einbruch lässt sich in ein Spektrum der Absorption umrechnen. Nun wird also ein kontinuierliches Frequenzspektrum eingestrahlt und über einen Empfänger der resultierende Strom gemessen. Für die Anordnung ist dabei folgendes zu beachten: Die B-Komponente der eingestrahnten Welle steht senkrecht zum statischen Magnetfeld, wodurch das Koppeln von Kernspin und B-Komponente der Welle ermöglicht wird. Bei der entsprechenden Frequenz führt dies dann zum Kippen des Spins. Bislang wurde der Kern als isoliertes Objekt betrachtet, was natürlich nicht der Realität entspricht. Daher muss die Kopplung mit den umgebenden Kernen berücksichtigt werden. Zunächst wird die Abschirmkonstante eingeführt, das das effektiv auf den Kern wirkende statische B-Feld durch Abschirmung durch die Elektronen verringert ist:

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

Aus der chemischen Verschiebung σ können später Rückschlüsse auf die Umgebung der Kerne gemacht werden. Dies bedeutet, dass z.B. die untersuchte Probe aus dem charakteristischen Wert für σ bestimmt werden kann. Die Resonanzbedingung verändert sich also zu:

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

Zur Skalierung des Peaks benutzt man Tetramethylsilan (TMS), welches sich auch später in den zu untersuchenden Proben befindet, als Referenzprobe. TMS zeichnet sich durch einen scharfen Peak aus, der weit von den von messenden Peaks entfernt ist. Damit kann der relative Frequenzunterschied zu TMS bestimmt werden. Mit der Annahme, dass die Resonanz der Kerne von TMS maximal ungestört ist, dann ergibt sich daraus:

$$\sigma = \left| \frac{\nu_{Probe} - \nu_{TMS}}{\nu_{TMS}} \right|$$

Um eine praktischer Größe zu erhalten, nämlich ppm, multipliziert man noch mit 10^6 und erhält:

$$\delta = \left| \frac{\nu_{Probe} - \nu_{TMS}}{\nu_{TMS}} \right| \cdot 10^6$$

1.4 Einfluss der Umgebung der Kerne

Nun müssen auch die Spin-Spin-Kopplungen der Probe betrachtet werden. Da auch die Kerne in der Nachbarschaft des untersuchten Kerns einen Spin besitzen, kann es zu Kopplungen kommen. Durch die Bestimmung des resultierenden Gesamtspins erhält man zusätzliche Aufspaltungen, welcher Feinaufspaltung genannt werden. Hierzu werden folgende Kopplungstypen betrachtet:

1.4.1 Kopplung mit Nachbarkern

Bei der Betrachtung der Kerne A und B, die zum gleichen Molekül gehören, aber unterschiedliche chemische Elemente sind, erhält man durch die Kopplung je eine Aufspaltung der Energiezustände, insgesamt also vier Niveaus. Folglich existieren vier Resonanzfrequenzen. Den Abstand zwischen den Aufspaltungen eines Kerns nennt man skalare Kopplungskonstante J_{AB} . Diese ist ein Charakteristikum des Kernmoments und hängt nicht vom angelegten B-Feld ab.

1.4.2 Kopplung zweier gleicher Elemente

Hier wird ein Kern A betrachtet, der von zwei Kernen B des selben Elements benachbart ist. Je nach Orientierung der Nachbaratome ergeben sich Peaks unterschiedlicher Höhe. Dies hängt von der Orientierung des Spins der Nachbarkerne zueinander ab. Sind beide Spins parallel oder antiparallel zum angelegten Feld orientiert, so wird dieses verstärkt bzw. geschwächt. Sind die Spins entgegengesetzt orientiert, so heben sie sich gerade auf.

1.4.3 Kopplung mehrerer gleicher Elemente

Hier wird die Verallgemeinerung von 1.4.2 betrachtet. Der Kern A ist also nun von n Kernen B umgeben. Hier können $M = n + 1$ Signale detektiert werden, deren relative Intensität sich mit einem Pascalschen Dreieck bestimmen lässt.

1.4.4 Kopplung mit verschiedenen Elementen

Auch die Kopplung mit mehreren verschiedenen Kernen ist möglich, wird hier, wie auch in der Vorbereitungsmappe, nicht näher erläutert.

1.5 Intensitäten

Die Intensität entspricht der Fläche unter der Absorptionskurve. Durch den Vergleich kann auf die Nachbaratome geschlossen werden. Bei Aufspaltungen ist zu beachten, dass alle entsprechenden Intensitäten zu addieren sind.

2 Aufbau und Aufgaben

2.1 Experimenteller Aufbau

Das Spektrometer besteht einerseits aus einem Radiowellen-Sender, der die Wellen über einen Schwingkreis senkrecht zum statischen Magnetfeld einstrahlt. Dieses Magnetfeld wird durch zwei Permanentmagneten, und einigen Hilfsspulen zur Korrektur des Feldes, erzeugt. In diesem Feld befindet sich die rotierende Probe, die in eine weitere Spule eingebracht ist. Über diese Spule kann die Absorption in der Probe bestimmt werden, die dann vom Gerät in Form eines Spannungsausschlags an das Oszilloskop übertragen wird.

2.2 Aufgaben

Zunächst müssen die verschiedenen Komponenten des Magnetfelds eingestellt werden. Dies wird mit einer 8-Hz Wasserprobe und entsprechend dem Aufgabenblatt durchgeführt. Dann wird dieses Spektrum aufgenommen, was sehr sorgfältig erfolgen muss, da die Auflösung der weiteren Spektren von dieser abhängen. Im Anschluss sollen die Spektren verschiedener organischer Verbindungen aufgenommen und dadurch deren Struktur ermittelt werden.

3 Auswertung

3.1 Einstellen der verschiedenen Komponenten des Magnetfelds

Mit Hilfe der Wasserprobe stellten wir die B-Feld Komponenten entsprechen der vorgegebenen Anleitung ein. Dabei musste kaum etwas justiert werden, da die Einstellungen noch von der vorherigen Gruppe vorhanden waren.

Zudem haben wir dann zwei Spektren für Wasser aufgenommen. Bei dem ersten drehte sich die Probe im Magnetfeld nicht, bei der zweiten tat sie es. Wie erwartet konnte mit dem Spinnen (=Drehen) eine schmalere Peak mit einer größeren Höhe erreicht werden. Die Halbwertsbreiten betragen:

$$b_{ohne-Spinning} = 0,0745ppm = 4,47Hz$$

$$b_{ohne-Spinning} = 0,0465ppm = 2,79Hz$$

jeweils bei einer Auflösung von $0,0062 \frac{ppm}{mm}$. Der Grund hierfür liegt in der Tatsache, dass durch das Spinnen (=Drehen) eine Mittelung der ortsspezifischen Inhomogenität (z.B. Dichteschwankungen, etc.) in der Probe stattfindet. Daraufhin haben wir nun die verschieden Proben mit geeigneten Einstellungen vermessen.

3.2 Probe Nr.5: Dichlormethan und Trichlormethan

Jeder Probe war TMS als Bezugspunkt beigelegt. Dies hat einen charakteristischen Peak bei 60 MHz. Das Spektrum der Probe Nr. 5 zeigt drei scharfe Peaks. Der größte wird TMS zugeordnet. Da Trichlormethan nur halb so viele H-Kerne wie Dichlormethan besitzt, so ist dessen Peak, unter der Voraussetzungen von gleichen Konzentrationen, nur halb so groß wie der Peak von Dichlormethan. Somit finden wir:

$$\text{Dichlormethan: } \delta_1 = 5,715ppm = 342,9Hz$$

$$\text{Trichlormethan: } \delta_2 = 7,857ppm = 471,4Hz$$

Die Messungen wurden jeweils bei einer Auflösung von $0,0311 \frac{ppm}{mm}$.

3.3 Probe Nr.1: Essigsäure

Auch hier sind neben TMS wieder zwei scharfe Peaks zu erkennen, wobei der TMS-Peak sehr klein ist. Da es sich wiederum um chemisch nicht äquivalente Kerne handelt, ist

auch hier keine Aufspaltung zu erkennen. Aufgrund der Protonenzahl folgern wir wieder, dass es sich bei dem größeren Peak um CH_3 handelt. Wir finden die Verschiebungen:

$$\begin{aligned} CH_3 : \delta_1 &= 2,392ppm = 143,5Hz \\ COOH : \delta_2 &= 9,13ppm = 547,8Hz \end{aligned}$$

bei einer Auflösung von $0,0621 \frac{ppm}{mm}$. Vor allem der Wert für $COOH$ liegt deutlich neben dem Wert aus der Vorbereitungsmappe. Da der Wert für CH_3 über dem angegebenen Wert liegt, können wir einen Fehler im Messverfahren ausschließen und müssen annehmen, dass es sich um andere Einflüsse handelt.

3.4 Probe Nr.2: Ethanol

Neben TMS sind im Spektrum 2 aufgespaltene und ein glatter Peak zu erkennen. Der erste Peak nach TMS ist in drei Resonanzlinien aufgespalten. Es muss sich also um CH_3 handeln, da diese Aufspaltung durch die zwei Protonen der benachbarten CH_2 hervorgerufen wird. Den nächsten Peak ordnen wir CH_2 zu, da dieser durch die CH_3 -Gruppe in ein Quartett aufgespalten wird. Der letzte Peak, zugeordnet zur OH -Gruppe, sollte ebenfalls in drei Linien aufspalten, was hier aber nicht erkennbar ist.

$$\begin{aligned} CH_3 : \delta_1 &= 1,273ppm = 76,4Hz \\ CH_2 : \delta_2 &= 3,898ppm = 233,9Hz \\ OH : \delta_3 &= 5,698ppm = 341,9Hz \end{aligned}$$

Die Aufspaltungen durch Spin-Spin-Kopplung sind:

$$\begin{aligned} CH_3 : J_1 &= 0,125ppm = 7,5Hz \\ CH_2 : J_2 &= 0,078ppm = 4,7Hz \end{aligned}$$

jeweils bei einer Auflösung von $0,0311 \frac{ppm}{mm}$. Für die OH -Gruppe finden wir keine Aufspaltung, was vermutlich mit nicht beachteten Wechselwirkungen zu erklären ist.

3.5 Probe Nr.8: Ethanol+HCl

Dieses Spektrum gleicht dem vorherigen, mit dem einzigen Unterschied, dass der dritte Peak deutlich größer und weiter von TMS entfernt liegt. Hier sollte eigentlich der Unterschied verdeutlicht werden, dass sich durch Zusatz von HCl die Aufspaltung der CH_2 -Gruppe verändert. Dies ist jedoch nicht der Fall, was zeigt, dass auch in der vorherigen Probe die OH -Gruppe, die nun durch HCl verdrängt wurde, keinen großen Einfluss gespielt hat. Wir erhalten folgende Verschiebungen und Aufspaltungen:

$$\begin{aligned} CH_3 : \delta_1 &= 1,553ppm = 93,2Hz \\ CH_2 : \delta_2 &= 4,285ppm = 257,1Hz \\ HCl : \delta_3 &= 8,557ppm = 513,4Hz \end{aligned}$$

Die Aufspaltungen durch Spin-Spin-Kopplung sind:

$$CH_3 : J_1 = 0,125ppm = 7,5Hz$$

$$CH_2 : J_2 = 0,140ppm = 8,4Hz$$

jeweils bei einer Auflösung von $0,0311 \frac{ppm}{mm}$. Der Dritte Peak ist vermutlich, wie oben erwähnt für *HCl* das nicht mit dem Ethanol reagiert hat. Zusätzlich muss noch erwähnt werden, dass hier kein TMS-Peak erkennbar war und deshalb aus dem vorangegangenen Plot übernommen wurde.

3.6 Probe Nr.3: iso-Propanol

Der Plot zeigt neben TMS drei Peaks. Der erste Peak ist in ein Dublett aufgespalten, der zweite in sieben. Der dritte, zur *OH*-Gruppe gehörig, sollte wiederum in ein Dublett aufspalten, was jedoch wieder, wie oben, nicht der Fall ist. Jedoch ist der Peak hier sehr breit (13Hz), wodurch die Aufspaltung verborgen sein könnte. Es ergeben sich folgende Aufspaltungen:

$$CH_3 : \delta_1 = 1,288ppm = 77,30Hz$$

$$CH : \delta_2 = 4,24ppm = 254,4Hz$$

$$OH : \delta_3 = 5,357ppm = 321,4Hz$$

Die Aufspaltungen durch Spin-Spin-Kopplung sind:

$$CH_3 : J_1 = 0,062ppm = 3,7Hz$$

$$CH_2 : J_2 = 0,140ppm = 8,4Hz$$

jeweils bei einer Auflösung von $0,0311 \frac{ppm}{mm}$.

3.7 Probe Nr.9: n-Propanol

Neben TMS zeigt der Plot 4 Peaks: ein Triplet, ein Sextett, ein Triplet und einen glatten Peak. Der vorletzte Peak sollte ein Quartett, der letzte ein Triplet sein. Auch dies lässt sich wieder mit der nicht erkennbaren *OH*- Wechselwirkung erklären. Wir erhalten folgende Verschiebungen und Aufspaltungen:

$$CH_3 : \delta_1 = 1,010ppm = 60,6Hz$$

$$CH_2 : \delta_2 = 1,677ppm = 100,6Hz$$

$$CH_2 : \delta_2 = 3,805ppm = 228,3Hz$$

$$OH : \delta_3 = 5,450ppm = 327,0Hz$$

Die Aufspaltungen durch Spin-Spin-Kopplung sind:

$$\begin{aligned}CH_3 : J_1 &= 0,093ppm = 5,6Hz \\CH_2 : J_2 &= 0,125ppm = 7,5Hz \\CH_2 : J_3 &= 0,140ppm = 8,4Hz\end{aligned}$$

jeweils bei einer Auflösung von $0,0311 \frac{ppm}{mm}$.