

Kernspinresonanzspektroskopie

Malte Schäffer

Physikalisches Proseminar

- 1 Grundlagen
 - Was ist das?
 - Geschichte
 - Physikalische Grundlagen

- 2 Technik
 - Aufbau
 - Wichtige Techniken

- 3 Anwendung

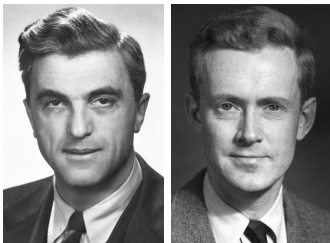
- 4 Vor- und Nachteile

- 5 Quellen

Was ist das?

- Kernspinresonanzspektroskopie wird abgekürzt mit NMR (englisch nuclear magnetic resonance).
- Ermöglicht Strukturaufklärung von Molekülen.
- Benutzt die Eigenschaften von Kernen im Magnetfeld (Larmorpräzession)

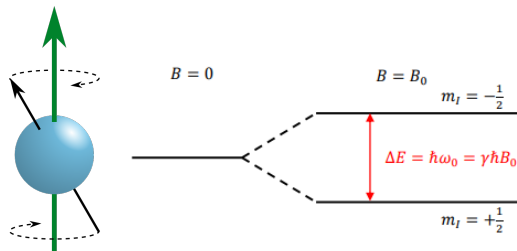
- Felix Bloch und Edward Purcell entdecken zeitgleich erste Signale der Kernspinresonanz 1946 und erhalten 1952 den Nobelpreis.
- Mitte der 1960er entwickelt Richard Ernst (Nobel Preis Chemie 1991) erste Puls-NMR- Spektrometer.
- Seitdem viele Entwicklungen wie Mehrpulseexperimente für zweidimensionale Spektren, die von Kurt Wüthrich (Nobel Preis Chemie 2002) weiterentwickelt wurden, um dreidimensionale Strukturen von großen Molekülen zu analysieren.



- Der Kernspin setzt sich aus den Spins und den Bahndrehimpulsen der Protonen und Neutronen zusammen.
- Bei der Kernspinresonanzspektroskopie braucht es Kerne mit Kernspin. Also funktioniert ^{12}C nicht.
- Beliebte sind ^1H , ^{13}C , ^{19}F oder ^{31}P , da diese auch häufig in organischen Molekülen vorkommen.

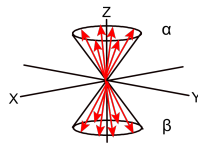
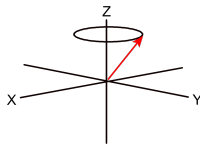
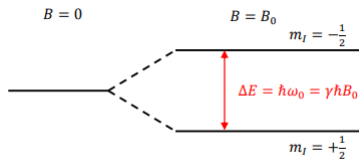
Larmorpräzession

- Der Drehimpuls eines Kerns mit Kernspin im äußeren Magnetfeld präzediert.
- Larmorfrequenz $f_{Larmor} = \frac{\gamma}{2\pi} B$ bzw. $\omega_{Larmor} = \gamma B$.



- Entsprechend dem Zeeman Effekt spalten sich in einem Magnetfeld die Energie Niveaus der Kerne. (Die Spins sind parallel oder antiparallel zum B-Feld).
- Dabei entspricht die Energiedifferenz zwischen den Zeeman-Niveaus $\Delta E = \gamma\hbar B = \hbar\omega_{Larmor}$.

Magnetische Resonanz



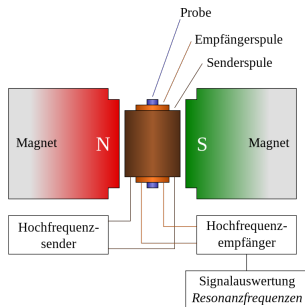
- Die Kerne verteilen sich auf die Zustände und die Spins gleichen sich ungefähr aus.
- Die Kerne lassen sich mit Radiowellen der passenden Frequenz anregen, ändern also die Orientierung ihres Spins zum Magnetfeld, die Summe ist nicht mehr Parallel zum Hauptmagnetfeld.
- Damit lässt sich sowohl die Anregung als auch das Zurückkehren in den Grundzustand an einer Spule messen.

- Die Aufspaltung hängt vom effektivem Magnetfeld am Kern ab.
- Elektronen um den Kern schirmen diesen ab, verringern daher das ΔE .
- Hohe Elektronegativität benachbarter Atome reduzieren die Abschirmung, erhöhen das ΔE und erhöhen somit die Resonanzfrequenz.

→ Wir können aus den Resonanzfrequenzen Rückschlüsse auf die Struktur von Molekülen treffen.

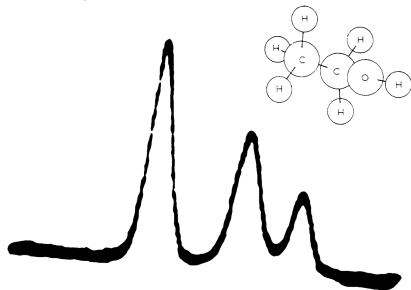
Dabei wird die Verschiebung $\delta = \frac{\nu_{Probe} - \nu_{ref}}{\nu_{ref}}$ oft in ppm(parts per million) angegeben.

- Ein äußeres Magnetfeld, bei modernen Geräten meist sehr stark.
- Eine Möglichkeit die Kerne anzuregen, einen Radiowellen Sender.
- Eine Empfängerspule um zu registrieren, wenn die Kerne in den Grundzustand zurückkehren.



Kontinuierliche-Welle-Verfahren

- Ursprüngliche Technik von Felix Bloch und Edward Purcell.
- Die Probe im Magnetfeld wird einer kontinuierlichen Radiowelle ausgesetzt.
- Dabei wird das magnetische Feld variiert und so auf Resonanzen überprüft.
- Wird der Resonanzfall erreicht, verändert sich der benötigte Strom, um das Wechselfeld aufrecht zu erhalten.

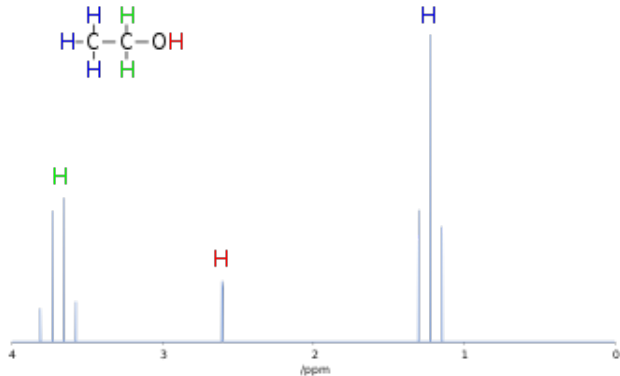
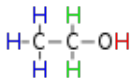


- Heute bevorzugte Technik.
- Es werden einzelne Radiofrequenzimpulse auf die Probe im starken Magnetfeld gesendet.
- Bei richtiger Pulsdauer und Intensität wird die Magnetisierung kurz senkrecht zum Hauptmagnetfeld gebracht. Jeder Kernspin oszilliert mit ihrer eigenen Larmorfrequenz.
- Das kann als Induktionsstrom gemessen werden.
- Durch eine Fourier-Transformation des Stroms erhält man die einzelnen Frequenzen.

Beispiel: eindimensionales NMR-Spektrum

- Es wird die chemische Verschiebung von einem Referenzwert gemessen.
- Häufig werden ^1H oder ^{13}C als Referenz genutzt. Hier ^1H .

Ethanol



Probleme:

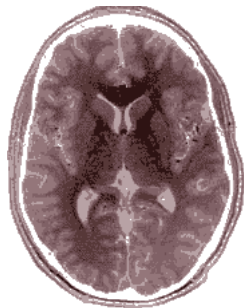
- Die Energiedifferenz zwischen den Zuständen ist sehr gering, die Resonanzfrequenzen sehr nahe beieinander.
- Leichte Inhomogenitäten im Magnetfeld.

Einige Lösungsansätze:

- Man misst Kerne mit hohem gyromagnetischem Verhältnis (z.B. ^1H).
- Probe in Lösung betrachten, um Wechselwirkung mit paramagnetischen Stoffen zu vermeiden.
- Mehrfaches Messen und Addieren der Spektren.
- Verwendung eines starken Magnetfeldes (supraleitender Magnet), um ΔE zu erhöhen.
- Probe rotieren, um Inhomogenitäten zu mitteln.

Magnetresonanztomographie MRT

- Verwandt mit NMR-Spektroskopie ist aber ein bildgebendes Verfahren.
- Verwendet ebenfalls Kernspinresonanz.
- Wichtig sind hier die Relaxationszeiten.
- Ist ein sehr wichtiges Diagnoseverfahren in der Medizin.



Allgemein:

- Zusammensetzung von Proben, auch in Umweltanalytik (Proben von Wasser, Boden, ect.).
- Aufklärung von Molekülstrukturen.
- Materialwissenschaften, Analyse der Struktur und Dynamik von Festkörpern.

Medizin:

- Proteinaufklärung.
- Medikamentenentwicklung.
- Diagnoseverfahren MRT.

Vorteile:

- Die Probe werden nicht zerstört, es können weitere Versuche gemacht werden.
- Beste Methode zur Strukturaufklärung bei Molekülen.
- Sehr vielseitig.

Nachteile:

- Die Anschaffungskosten für NMR Spektrometer sind hoch.
- Die komplizierte Datenanalyse braucht speziell geschultes Personal.
- Kann nur Kerne mit Kernspin beobachten.

<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1952/bloch/facts/>

<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1952/purcell/facts/>

<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2002/wuthrich/facts/>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Kernspinresonanzspektroskopie>

https://en.wikipedia.org/wiki/Nuclear_magnetic_resonance_spectroscopy

https:

[//de.wikipedia.org/wiki/Magnetresonanztomographie](https://de.wikipedia.org/wiki/Magnetresonanztomographie)

https://de.wikipedia.org/wiki/Chemische_Verschiebung

https://en.wikipedia.org/wiki/Larmor_precession