

# Folia

Biochimica et Biologica Graeca

---

**ÜBER EINIGE PHYSIKALISCH-CHEMISCHE ANWENDUNGEN  
DER KERNMAGNETISCHEN RESONANZMETHODE (NMR)**

**Gewidmet dem Andenken von A. K. Christomanos (1841-1906)**

Ehemaligen Professor der Allgemeinen Chemie an der Universität Athen  
und der Technischen Hochschule zu Athen

Von

**Prof. Dr. Georg Karagounis**

Korrespondierendem Mitglied der Athener Akademie



*Folia Bioch. et Biol. Graeca*, 17: 1-9 (1980)

## ÜBER EINIGE PHYSIKALISCH-CHEMISCHE ANWENDUNGEN DER KERNMAGNETISCHEN RESONANZMETHODE (NMR)

Gewidmet dem Andenken von A. K. Christomanos (1841-1906)

Ehemaligen Professor der Allgemeinen Chemie an der Universität Athen  
und der Technischen Hochschule zu Athen

Von

**Prof. Dr. Georg Karagounis**

Korrespondierendem Mitglied der Athener Akademie

Das Jahr 1946 ist eine denkwürdige Zeitmarke für die physikalisch-chemische Forschung, wegen der Entdeckung der Kernmagnetischen Resonanzmethode (NMR) durch zwei unabhängig voneinander arbeitende Forschergruppen, von Bloch, Hansen und Packart (1) einerseits und Purcell, Torrey und Pound (2) andererseits. Dieser Entdeckung sind grundlegende Erkenntnisse über die Existenz von Atomkernen mit magnetischen Momenten durch Pauli (3) (1924), Stern (4) (1933) und Rabi (5) (1939) vorangegangen.

Ein augenscheinlicher Beweis für das Vorhandensein von magnetischen Momenten in den Atomkernen ist die Existenz von zwei Arten von Wasserstoffmolekülen, je nach dem die Kernmagnete der beiden Wasserstoffatome parallel oder antiparallel zueinander orientiert sind. Durch das Eingreifen eines Übergangverbotes zwischen diesen beiden Molekülarten, des ortho- und para-Wasserstoffes, ist es möglich, die beiden Modifikationen voneinander zu trennen und rein darzustellen.

Eine für die Chemie organischer Verbindungen äusserst fruchtbare Konsequenz war die darauffolgende Feststellung, dass es diskrete Übergänge der Energiestufen der kernmagnetischen Zustände gibt und dass überdies deren Werte vom Grad ihrer elektrischen Abschirmung durch die sie umgebende Elektronenwolke abhängen. Im klassischen Beispiele des Äthylalkohols z.B. beobachtet man drei diskrete Energielagen, welche absorptiv den Energieübergängen der Kernmagnete der drei verschiedenen H-Gruppen, nämlich der OH, der CH<sup>2</sup>, und der CH<sup>3</sup>-Gruppe, entsprechen. Es folgte eine stürmische Entwicklung dieser Methode, während ihrer Anwendung auf die Lösung von Konstitutions- und Konstellationsproblemen der organischen Chemie, in den vergangenen drei Jahrzehnten.

Im vorliegenden Artikel sollen, in aller Kürze, die Arbeiten beschrieben werden, welche der Autor während des vergangenen Jahrzehntes zur Lösung

einiger physikochemischer Fragen mit Hilfe der NMR-Methode ausgeführt hat.

In Erweiterung unserer spektroskopischen Untersuchungen über die IR- und Raman-Spektren adsorbierter Moleküle, hatten wir uns die Frage vorgelegt, ob es möglich wäre, kernmagnetische Signale von Molekülen zu erhalten, welche auf Oberflächen von festen Stoffen adsorbiert sind. Es konnte im Falle des Mesithylens, adsorbiert auf  $\text{SiO}_2$  grober Oberfläche ( $175, \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ ) gezeigt werden(6), dass tatsächlich relativ scharfe Resonanzlinien erhalten werden können, so lange die Belegungsdichte unter monomolecular ist. Ist die Belegung der Oberfläche multimolecular, so findet progressiv eine Verbreiterung der Linien statt, für welche, auf Grund der Beweglichkeit der Moleküle auf der festen Oberfläche, je nach den verschiedenen Belegungsdichten, plausible Erklärungen gegeben wurden (Fig. 1).

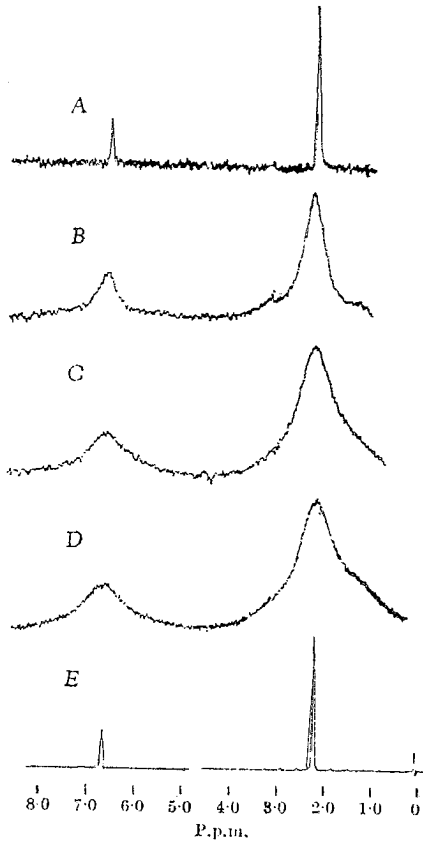


Fig. 1. Nuclear magnetic resonance lines of mesitylene adsorbed on silica. Number of molecular layers: (A) 2, (B) 6, (C) 13, (D) 30. (E) is the pure liquid

Die relativen Intensitäten der NMR-Signale zueinander werden im Falle des Mesithylens stark verändert, während die spektrale Lage derselben kaum verschoben wird. Beim adsorbierten Pyridin beobachtet man ein Verschwinden der Feinstruktur, welches eine Beeinflussung der Spin-Spin Koppelung durch den Vorgang der Adsorption bedeutet.

In einer neuen Untersuchung wurde gezeigt(7), dass der Schmelzpunkt von molekularen Schichten organischer Verbindungen, gespreitet auf feste Oberflächen, um ganze Grade tiefer liegt, als der Schmelzpunkt der normalen, kompakten Substanzen. Die experimentelle Prüfung geschah in der Weise, dass die Halbwertsbreiten  $H^{1/2}$  der NMR-Absorptionslinien der molekularen Schichten als Funktion der Temperatur gemessen wurden. Wir stellten fest, dass bei einer bestimmten Temperatur eine plötzliche Verschärfung der Linien eintritt. Dieser Knickpunkt in der Kurve Halbwertsbreite-Temperatur entspricht dem Schmelzpunkt der dünnen Schicht. Und dies, weil in der Regel die flüssigen Phasen schärfere NMR-Signale besitzen als die festen. Dies Ergebnis steht in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen (8), wonach dünne, molekulare Schichten eine Schmelzpunktdepression gegenüber dem kompakten Material aufweisen. Hierbei war die Nachweismethode eine völlig verschiedene: Das Schmelzen der dünnen Schichten wurde durch den Verlust der Fähigkeit der Probe als Impfkristall auf die unterkühlte Schmelze derselben Substanz zu wirken, ermittelt. Diese Impfmethode wurde durch H. Roth und R. Haug (9) erfolgreich angewandt und weiterhin auf übersättigte Lösungen ausgedehnt.

In einer Mitteilung in der Athener Akademie im Jahre 1967 wurden die Ergebnisse einer ausgedehnten Versuchsreihe über die NMR-Spektren adsorbierter Moleküle bekannt gegeben (10). Die NMR-Spektren einer Reihe von organischen Molekülen wurden bei einer Belegungsdichte von untermonomolekular ( $=0,5$ ) bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen und deren Halbwertsbreiten ermittelt. Es wurde festgestellt, dass diese einer einfachen gesetzmässigen Abhängigkeit vom Molekulargewicht  $M$  und der Temperatur  $T$  folgen, wie Formel (1) angibt, worin

$$H^{1/2} = C \sqrt{\frac{M}{T}} \quad (1)$$

$C$  eine experimentell zu ermittelnde Proportionalitätskonstante darstellt. Diese Gesetzmässigkeit beweist, dass die Beweglichkeit der Moleküle auf der adsorbierenden Oberfläche für die Bandenbreite der Adsorbate verantwortlich zu machen ist. Da andererseits die Verweilzeit  $t$  eines adsorbierten Moleküls an einem Adsorptionszentrum von der Platzwechselenergie  $E_p$  and

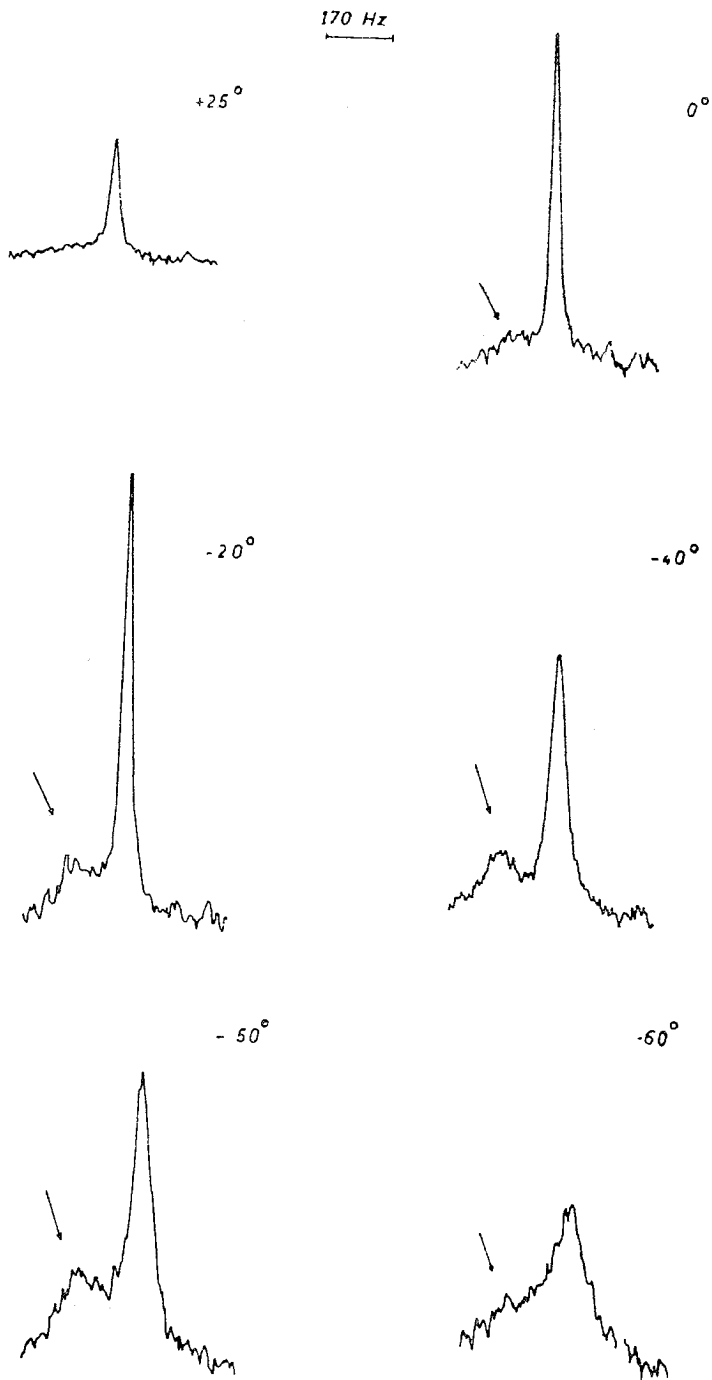


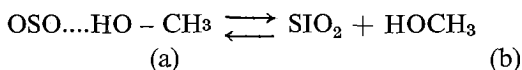
Fig. 2. NMR-Spektren des Methanols, adsorbiert an  $\text{SiO}_6$  bei verschiedenen Temperaturen.  
Belegungsdichte  $n=3$ .

der absoluten Temperatur T nach dem Boltzmann'schen Satz abhängt, es lässt sich eine Formel (2) ableiten

$$E_p = RT \ln \frac{H_{1/2}^{ad}}{H_{1/2}^{tl}} \quad (2)$$

welche erlaubt, die Platzwechselenergie eines adsorbierten Moleküls aus dem Verhältnis der Halbwertsbreite des Adsorbates zu der Halbwertsbreite der reinen Flüssigkeit zu berechnen. So konnte für auf SiO<sub>2</sub> adsorbierten Athylalkohol der Wert von 3,7 kcal/Mol gefunden werden.

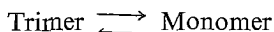
Recht interessante Ergebnisse liefern die Adsorbate von CH<sup>3</sup>OH auf SiO<sub>2</sub>. (Fig. 2) Das OH-Signal ist bei Zimmertemperatur nicht sichtbar. Geht man jedoch zu tieferen Temperaturen über, so erscheint der OH-peak in einem Abstand von ca. 150 Hz nach kleiner magnetischen Feldstärken vom CH<sup>3</sup>-Signal. Seine Lage und Intensität variieren mit der Temperatur. Bei Temperaturen tieferen als -60° verschwindet wiederum das Signal, durch allgemeine Verbreiterung der Banden. Für den gesamten Erscheinungskomplex konnte eine Erklärung gegeben werden durch die Annahme einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen den OH-Protonen des Methanols und den O-Atomen der SiO<sub>2</sub>-Unterlage. Bei jeder Temperatur besteht auf der Oberfläche ein Gleichgewicht im Sinne der Gleichung:



bei welchem die beiden Protonenarten (a) und (b) durch einen chemical shift  $\Delta$  voneinander getrennt sind. Die neuauftretende Bande entspricht dem Mittelwert der beiden (a) und (b) bei den Temperaturen, bei welchen die Geschwindigkeit des Protonenaustausches zwischen (a) und (b) vergleichbar wird mit der Zeit ( $\tau = 1/2 \pi \Delta$ ).

Auch Molekulargewichtsbestimmungen lassen sich mit Hilfe der NMR-Methode auf der Oberfläche des Adsorbates durchführen. Im adsorbierten Paraformaldehyd entspricht die Signalbreite nach obiger Formel (1) einem Molekulargewicht von 90, woraus man auf eine trimere Form (CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> auf der Oberfläche schließen muss, ähnlich der bekannten zyklischen Formel des Para-acetaldehydes. Im Spektrum des Adsorbates erscheint mit steigender Temperatur links vom Hauptsignal in Richtung kleiner Feldstärke eine neue Bande, welche ihrer Lage nach dem monomeren Formaldehyd mit freier Aldehydgruppe zukommt. Mit steigender Temperatur nimmt die Intensität dieser Bande zu, während die der Hauptbande abnimmt. Aus dem Verhältnis der Intensitäten lässt sich der Dissoziationsgrad des Trimeren in Monomeres

berechnen. Bei  $120^{\circ}$  beträgt er 15,9 % und bei  $14^{\circ}$  29,5%. Daraus errechnet sich die Gleichgewichtskonstante für die Umwandlung



bei den genannten zwei Temperaturen und daraus die molare Polymerisationswärme, auf der Oberfläche des  $\text{SiO}_2$ , zu 34,0 Kcal/Mol.

In einer weiteren Untersuchung über die NMR-Spektren adsorbierter Moleküle wurde festgestellt (11), das es mit deren Hilfe möglich ist zu entscheiden, ob eine adsorptive Belegung die monomolekulare Grenze überschritten hat und sie als multimolekulare Schicht vorliegt. Das Verfahren beruht auf einer besonderen Beobachtung, dass die Relaxationszeiten adsorbierter Moleküle verschieden gross ausfallen, je nachdem, ob sie als Mono- oder als Multischichten vorliegen. Bei Anwendung eines starken Magnetfeldes treten im Falle von Multischichten Abnahmen der Intensität der Signale bis zu Sättigungserscheinungen auf, während bei Monoschichten die Signalintensität unabhängig von der Stärke des äusseren Feldes ist.

Für die Beweise der einzelnen Sätze und sonstige Einzelheiten muss auf das Original dieser ausgedehnten Untersuchung verwiesen werden.

In weiterer Verfolgung dieser Befunde wurden die NMR-Spektren von Äthylätheradsorbaten auf LiF untersucht (12). Die Wahl dieses Salzes als Unterlage geschah wegen der sehr raschen Abnahme seiner Gitterkräfte mit dem Abstand von der Oberfläche. Die Folge hiervon ist die grosse Verschiedenheit im Verhalten der Spektren zwischen der ersten Molekülschicht und der darauffolgenden. Es werden Verschiebungen der Signale der ersten Schicht bis zu 151 Hz gegenüber der reinen Flüssigkeit gemessen. Auch hier zeigt das Spektrum der Monoschicht keine Sättigungserscheinungen, während die Polyschichten starke Abnahmen der Signalintensitäten mit der äusseren Feldstärke aufweisen. Auch in der Temperaturabhängigkeit der Spektren zeigen sich ausgeprägte Unterschiede zwischen der ersten und der darauffolgenden Multischichten.

In konsequenter Fortsetzung dieser Beobachtungen wurde in einer weiteren Arbeit versucht, NMR-Spektren von Adsorbaten zu erhalten, welche noch eine eventuelle Feinstruktur des flüssigen Zustandes, welche bekanntlich durch eine Spin-Spin Koppelung zustande kommt, auch im adsorbierten Zustand bewahren (13). Die durch die feine Verteilung der Substratprobe bedingte Inhomogenität verursacht eine Deformation des Magnetfeldes, die eine Verbreiterung der NMR-Signale mit sich führt. Eine Überschlagsrechnung zeigt, dass die vollkommene Eliminierung dieser Inhomogenität des Magnetfeldes zu einer Signalbreite von 7,5 Hertz führen würde, womit es möglich sein sollte, Feinstruktur-Aufspaltungen zu beobachten. Dies wurde

erreicht durch mehrfache Summation von mehreren Aufnahmen desselben Spektrums mit Hilfe eines Time Average Computers (Varian C 1024). Nach der Formel von Bloch hängt die durch die Feldinhomogenität verursachte Bandverbreiterung  $\Delta H$  mit dem Zeitintervall  $t$ , während dessen die Probe einmalig dem Felde ausgesetzt ist, nach der Formel (3)

$$t \approx \frac{2\pi}{\gamma\Delta H} \quad (3)$$

zusammen. Durch Speicherung und Addition von  $N$  Aufnahmen im Computer wird das Zeitintervall  $N$ -fach vergrößert, womit eine bessere Mittelung und Verkleinerung des  $\Delta H$  erreicht wird. Fig. 3. zeigt den Einfluss dieser Summation auf die relative Bandbreite für die dort genannten Adsorbate. Mit Hilfe dieses Verfahrens konnten nicht nur die durch die Adsorption be-

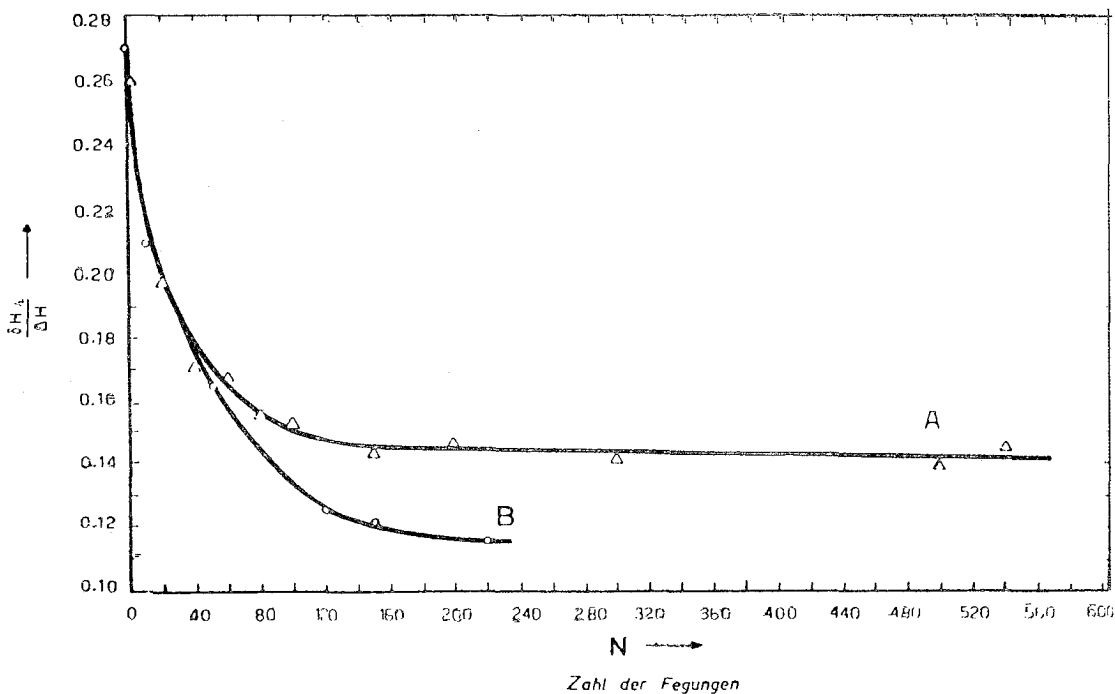


Fig. 3. Abhängigkeit der relativen Halbwertsbreiten  $\frac{\delta H_{1/2}}{\Delta H}$  von Adsorbaten von der Zahl der Fegungen  $N$

A=Monoschichten von Dibutyläther auf LiF,  $n=1,2$   
 B=Polyschichten von Diisopropyläther, LiF,  $n=27$



dingten Signalverschiebungen, sondern auch Feinstrukturaufspaltungen beobachtet werden, sofern die Belegungsdichte drei Molekülschichten nicht unterschreitet. Bei Monoschichten wird immer noch die Feinstruktur durch die Verbreiterung verdeckt.

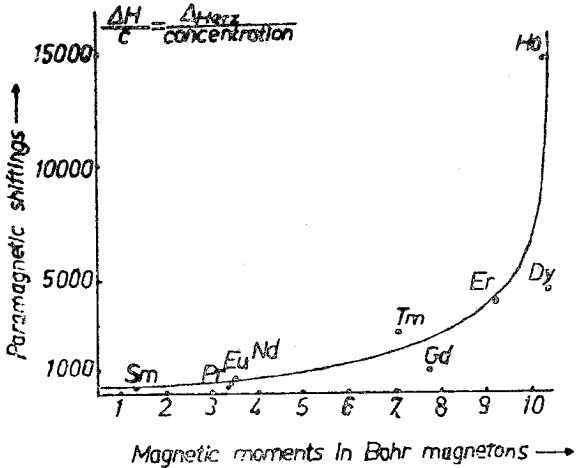


Fig. 4. The relationship between the shift of the H nmr peak of water and the magnetic moments of the rare earth metal cations present.

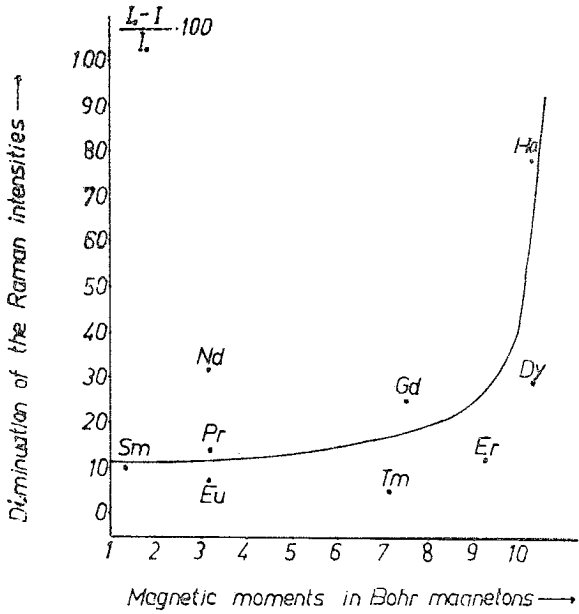


Fig. 5. The dependence of the decrease in intensity of the 3410-3230  $\text{cm}^{-1}$ , Raman band of water on the magnetic moments of the rare earth metal cations present.

In einer weiteren Untersuchung (14) konnte eine Korrelation zwischen der Wirkung paramagnetischer Ionen auf die Intensität der Ramanbanden des Wassers und der Verschiebung der Lage des NMR-Signals des Wassers in wässrigen Lösung sichergestellt werden. Im Jahre 1971 konnten wir zeigen (15), dass paramagnetische Molekülarten und Ionen eine Verminderung der Intensität der Ramanbanden des Lösungsmittels hervorrufen, für welche eine plausible theoretische Berechnung gegeben wurde. Andererseits konnte im Laufe derselben Untersuchung festgestellt werden, dass dieselben paramagnetischen Ionen, in diesem Fall die der Kationen der seltenen Erden, eine Verschiebung des NMR-Signals des Lösungsmittels (Wasser) hervorrufen, welche den gleichen Verlauf und die gleiche Abhängigkeit von der Art des Ions zeigt (Fig. 4), wie die erwähnte Verminderung der Ramanintensitäten des Lösungsmittels durch diese Ionen (Fig. 5).

#### REFERENCES

1. *F. Bloch, W.W. Hansen und M.E. Packard.* Phys. Rev. 70, 474 (1946 a)
2. *E.M. Purcell, H.C. Torrey und R.W. Pound.* Phys. Rev, 69, 37 (1946).
3. *W. Pauli Naturwissenschaften* 12, 741 (1924).
4. *O. Stern Zeitschrift für Physik* 7, 249 (1921).
5. *I.I. Rabi, S. Mollman, P. Kusch und J.R. Zacharias,* Phys. Rev. 55, 526 (1939).
6. *G. Karagounis,* Nature 201, 604, (1964).
7. *G. Karagounis, L. Papajannakis und C.I. Stassinopoulou* Nature 221, 655 (1969).
8. *G. Karagounis,* Helv. Chem. Acta, 36, 282 (1953).
9. *H. Roth und R. Haug,* Deutsche Farbenzeitschrift (1960).
10. *G. Karagounis und M. Gutbrod,* Practica der Athener Academie. 41, 1 (1966).
11. *G. Karagounis und C. I. Stassinopoulou,* Z. phys. Chem. Neue Folge 71, 39–50 (1970).
12. *G. Karagounis und C. I. Stassinopoulou,* Report of the 4th Conference of the Greek Chemists May
13. *G. Karagounis und I. Tsangaris.* Chimika Chronika, New Series 1, 95–102 (1972).
14. *G. Karagounis, G. Makrijannis und R. Palaopoulou* Canadian Journal of Spectroskopie 22, 102 (1977). 1970.
15. *G. Karagounis und G. Makrijannis.* Practika der Athener Akademie, 46, 25 (1971).