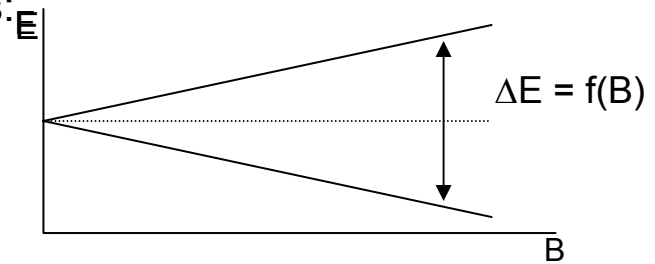


NMR-Spektroskopie

Nucleonen - Kernspin - bewegte elektrische Ladung - Wechselwirkung mit Magnetfeldern

Aufspaltung der energetischen Entartung im Magnetfeld - Kern-Zeeman-Aufspaltung -
Energetischer Unterschied zwischen den Niveaus:

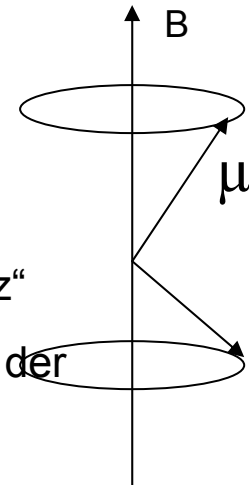
(für Kerne mit Spinquantenzahl 1/2)



Die Energie der Niveaus hängt vom äußeren Magnetfeld und vom Kern ab: magnetische Kernspinquantenzahlen $m = +/- 1/2$ und der „Kerneigenschaft“ gyromagnetisches Verhältnis γ

$$\Delta E = E_1 - E_2 = 1/2 h/2\pi \gamma B_0 - (-1/2 h/2\pi \gamma B_0) = \gamma B_0 h/2\pi$$

Orientierung des Kernspins in Richtung oder entgegen der des Magnetfeldes - Der magnetische Dipolmomentvektor vollführt eine Präzessionsbewegung um die Magnetfeldrichtung



Die Kreisfrequenz der Präzession ist: $\omega = 2\pi\nu = \gamma|B|$ „Larmor-Frequenz“

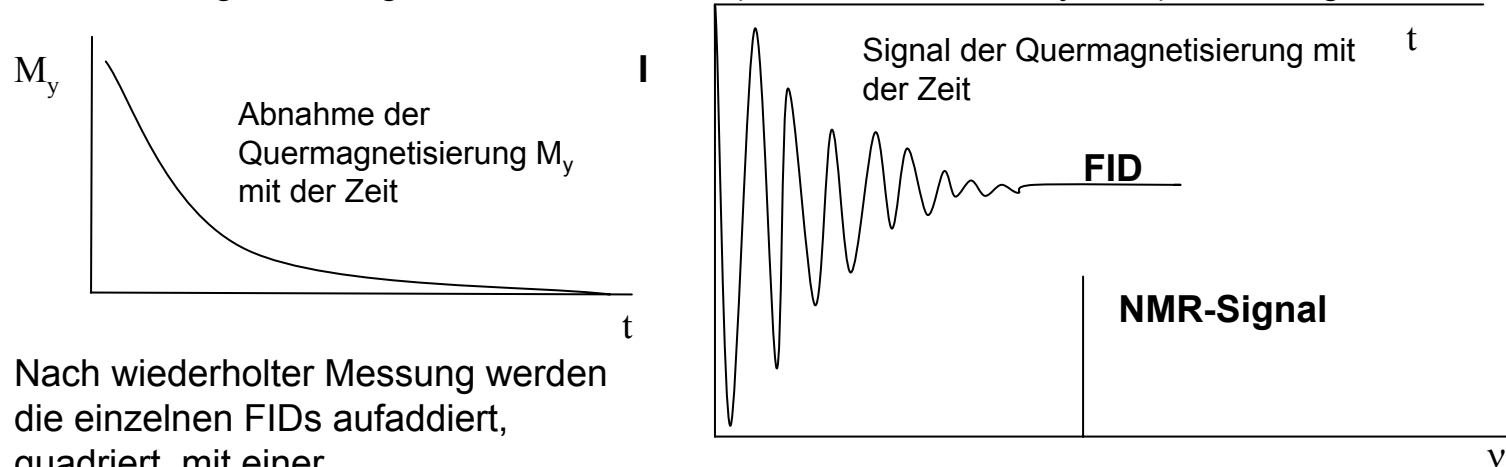
Einstrahlung von Licht der Frequenz $\nu = \omega/2\pi$ bewirkt eine Umkehrung der Richtung des magnet. Dipolmomentvektors - Absorption

Messung des NMR-Spektrums:

Vorbereitung: Probe einsetzen, Suchen des Locksignal, stimmen

Klassisch: **CW-Technik** (continuous wave): Bei konstanten Magnetfeld wird die Sendefrequenz kontinuierlich variiert und die Absorption analog registriert. Alternativ: Die Sendefrequenz wird festgehalten und die Resonanzen durch Variation des Magnetfeldes registriert.

PFT-Technik: pulse-Fourier-Transform-Technik: Nach dem Einstellen der Gleichgewichtsmagnetisierung in Feldrichtung (B_0 , Boltzmann-Verteilung, „longitudinale Magnetisierung“) wird ein Hochfrequenzpuls eingestrahlt: Durch diesen „Puls“ wird die longitudinale Magnetisierung aller Protonensorten um einen „Pulswinkel“ Z.B. 90° gekippt. (Man beachte hier den Übergang der Betrachtung eines Kernes zu einem Ensemble von Kernen). Diese Quermagnetisierung (transversale Magnetisierung) zerfällt anschließend mit der effektiven Relaxationszeit T_2^* : Der vorher durch den Impuls gekippte Magnetisierungsvektor präzediert mit der Larmor-frequenz dieser Protonensorte um die Feldrichtung. Die Quermagnetisierung nimmt im Laufe der Zeit ab, das therm. GGW. wird wieder hergestellt. Diese Änderung, der freie Zerfall der erzwungenen Magnetischen Induktion (free induction decay, FID) wird aufgezeichnet.



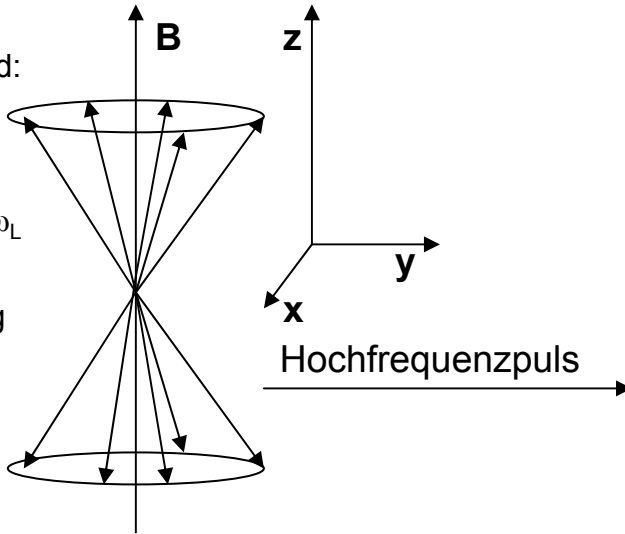
Nach wiederholter Messung werden die einzelnen FIDs aufaddiert, quadriert, mit einer Exponentialfunktion multipliziert, Fourier-transformiert und anschließend Phasenkorrigiert.

Mit Hilfe der Fourier-Transformation von der Zeit- (t) in die Frequenzdomäne ($1/t$) umgerechnetes Detektorsignal

Summe einzelner magnetischer Momente - Magnetisierungsvektor des Ensembles

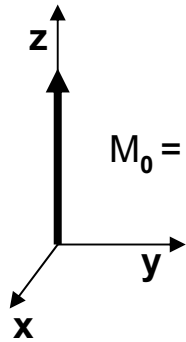
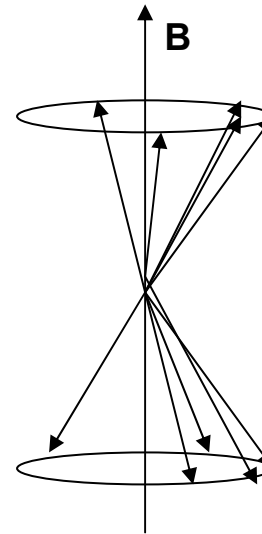
Ausgangszustand:
 einzelne
 Magnetische
 Momente
 präzedieren mit ω_L
 um B_0

Nur in z-Richtung
 gibt es eine
 Gesamt-
 magnetisierung

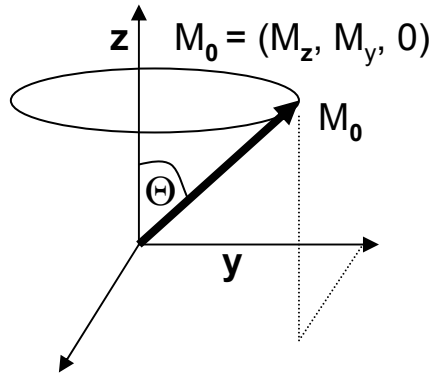


Zustand nach HF-Puls: Bündel
 Magnetischer Momente
 präzedieren mit ω_L um B_0

Damit ist die Magnetisierung in
 y-Richtung nicht mehr
 gleichverteilt!



$$M_0 = (M_z, 0, 0)$$



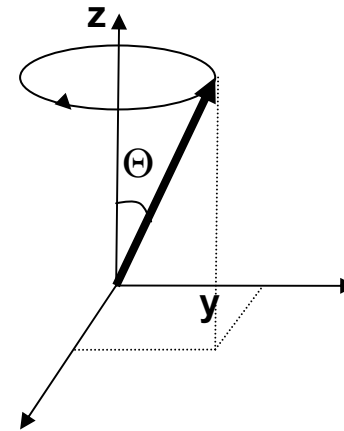
$$M_0 = (M_z, M_y, 0)$$

$$M_0$$

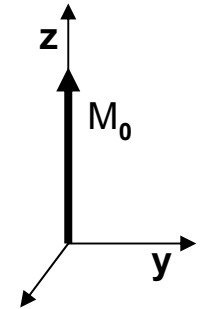
Θ

M_0 : makroskopische
 Magnetisierung,
 ungestört

Der Vektor der makroskopischen Magnetisierung
 ist um den Winkel Θ gekippt, damit hat der
 Magnetisierungsvektor eine y-Komponente
 bekommen. Diese rotiert mit ω_L um B_0 und wird
 durch Relaxation mit der Zeit kleiner



Zunehmende und erfolgte Einstellung des
 thermischen Gleichgewichts



$$M_0$$

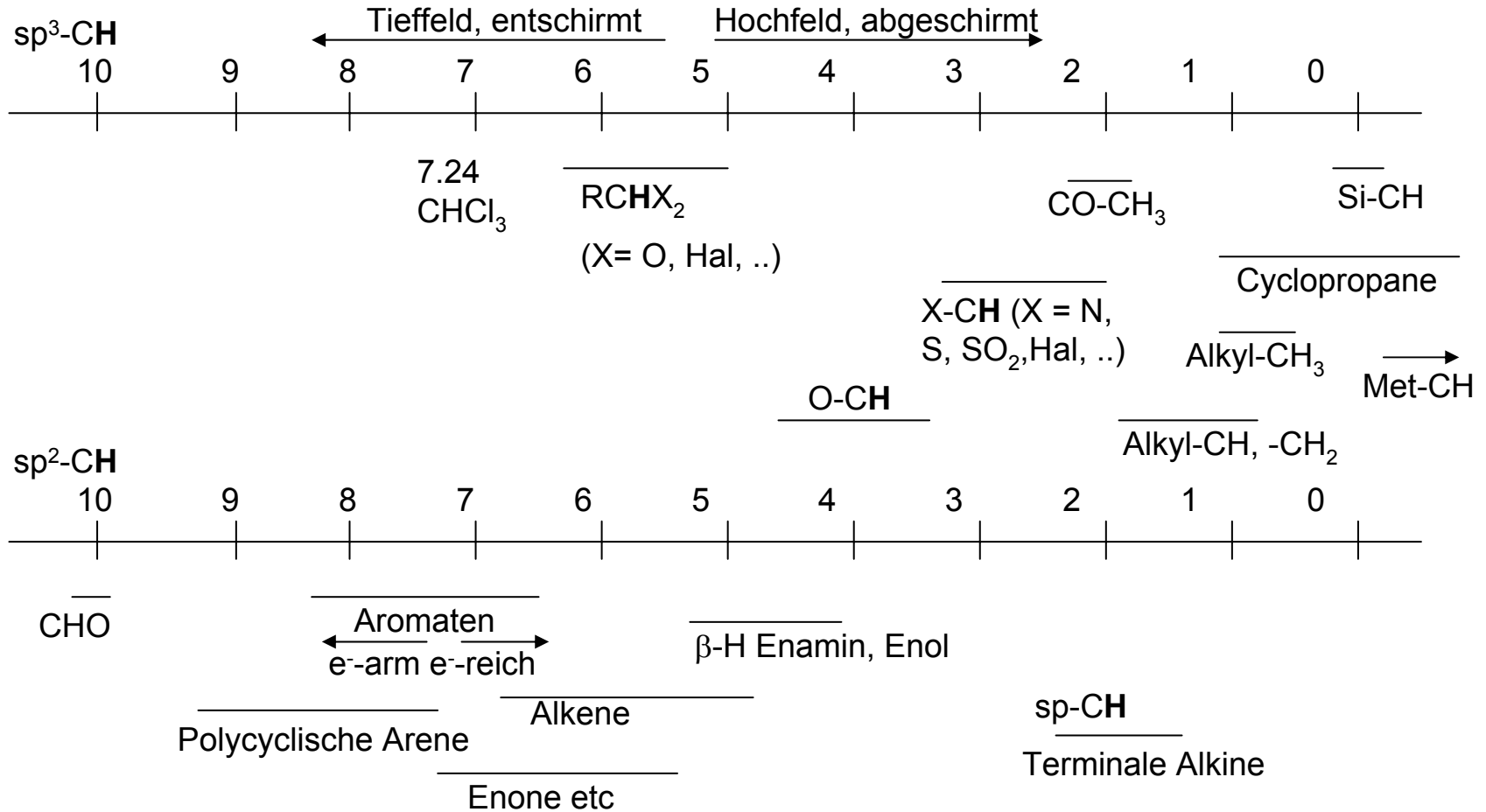
Kerne für die NMR-Spektroskopie

Kernspinquantenzahl ungleich 0, Häufigkeit, γ/γ_H , rel. Empfindlichkeit

Isotop	Z	Parität	A	Spin	I	Häufigkeit (%)	γ/γ_H	rel. Empfindlichkeit
^1H	1	u	0	g	$\frac{1}{2}$	99,99	1	1
^2H	1	u	1	u	1	0,01	0.01	Q 10^{-6}
^{11}B	5	u	6	g	$\frac{3}{2}$	80		Q 0,13
^{12}C	6	g	6	g	0			
^{13}C	6	g	7	u	$\frac{1}{2}$	1,1	0,016	$2 \cdot 10^{-4}$
^{16}O	8	g	8	g				
^{14}N	7	u	7	u	1	99.99		Q 10^{-3}
^{15}N	7	u	8	g	$\frac{1}{2}$			$4 \cdot 10^{-6}$
^{19}F	9	u	10	g	$\frac{1}{2}$	100	0,83	0.83
^{32}S	16	g	16	g	0	99,...		
^{31}P	15	u	16	g	$\frac{1}{2}$	100	0.066	0,066
^{77}Se	30	g	37	u	$\frac{1}{2}$	7,7	0,002	$5 \cdot 10^{-4}$
^{207}Pb	82	g	125	u	$\frac{1}{2}$			

Q: Zusätzlich zum Kerndipolmoment ($I > 1/2$) elektrisches Kernquadrupolmoment

Chemische Verschiebung δ - Typische Strukturelemente



X-H

Stark konzentrations-, temperatur- und besonders lösemittelabhängig, oft breite Signale, selten Kopplung mit CH, HD-Austausch; H₂O in CDCl₃ : ca 1.5, in DMSO ca 3.8; Alkohole in CDCl₃ ca 2-3, Phenole ca 5-6, Amide ca 5 - 8, Carbonsäure 11 - 14, cis-Enole von β-Dicarbonyl ca 14 - 18

Spin-Spin-Kopplung - Kopplungskonstanten

Die Kopplungskonstanten sind unabhängig von der Feldstärke ($J = \Delta\delta \cdot \nu_{\text{TMS}}$ mit $\Delta\delta =$ Abstand zusammengehöriger Linien)

Kopplungskonstanten sind richtungsunabhängig - d.h. $J_{AX} = J_{XA}$ - über die Identität von Kopplungskonstanten können die Signale der zugehörigen Kopplungspartner identifiziert werden.

Die Größe einer Kopplungskonstante wird durch die an der Kopplung beteiligten Atomkerne, durch die Zahl der zwischen den Kopplungspartnern liegenden Bindungen, durch die Bindungsordnung und die Geometrie des Übertragungsweges bestimmt.

1. Direkte Kopplung: H-H: $^1J = 276 \text{ Hz}$; H-D: $^1J_{\text{HD}} = ^1J_{\text{HH}} / 6,5 = 42,5 \text{ Hz}$ (allgemein gültige Umrechnung für J_{HH} in J_{HD})

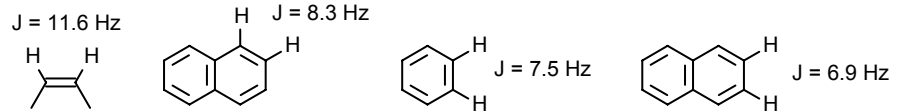
H-C: Faustregel: $^1J_{\text{HC}} = 500 \cdot \rho$ (p-Charakter des C): Ethin: $^1J_{\text{HC}} = 248 \text{ Hz}$, Ethen: $^1J_{\text{HC}} = 167 \text{ Hz}$, Ethan: $^1J_{\text{HC}} = 124,9 \text{ Hz}$ (in normalen H-NMR-Spektren nur als Satelliten mit ca 0,5% der Intensität des Hauptsignals zu finden)

H-P: 170 - 720 Hz

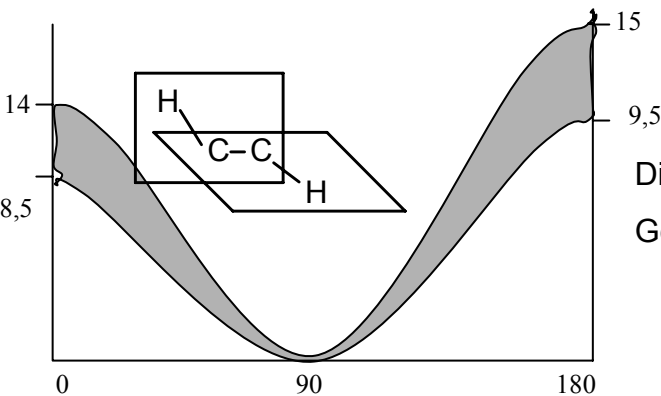
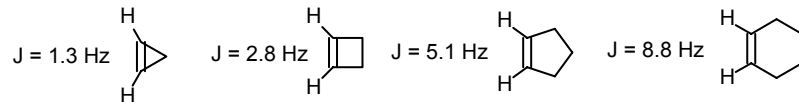
2. Geminale Kopplung: (0 - 30 Hz) 2J steigt mit s-Charakter des C-Atoms: Methan: $^2J = -12,4 \text{ Hz}$; Cyclopropan: $^2J = 4,5 \text{ Hz}$, Ethen: $^2J = +2,5 \text{ Hz}$ (meist negativ, aus Spektren kann nur der Absolutbetrag entnommen werden).

3. Vicinale Kopplung: (0 - 20 Hz). 3J hängt von der Bindungsordnung, der Bindungslänge dem Bindungswinkel und dem Diederwinkel der CH-Bindungen ab.

Zunehmender Abstand und abnehmende Bindungsordnung



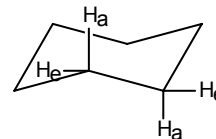
Zunehmender Bindungswinkel α der CH-CC-Bindungen



Die Abhängigkeit der Kopplungskonstanten von den Diederwinkeln wird durch die Karplus-Kurve dargestellt. Grundsätzlich sind cisoid Kopplungen ($\Phi < 90^\circ$) kleiner als transoid Kopplungen ($\Phi > 90^\circ$)

Die Winkelabhängigkeit der Kopplungskonstanten tritt vor allem an starren

Gerüsten zutage:



$$^3J_{aa} = 7 - 12 \text{ Hz} \quad (\Phi = 180^\circ)$$

$$^3J_{ae} = 2 - 5 \text{ Hz} \quad (\Phi = 60^\circ)$$

$$^3J_{ea} = 2 - 5 \text{ Hz} \quad (\Phi = 60^\circ)$$

NMR-Spektroskopie: Praktische Aspekte

Verunreinigungen sind wie die zu untersuchende Substanz sichtbar, die Fehlergrenze der NMR-Spektroskopie in der rel. Intensität liegt bei 3 - 5%.

Die Substanz soll als klare, temperierte Lösung im NMR-Rohr zur Messung abgegeben werden, weder Trübstoffe, noch Bodenkörper, eine zweite flüssige Phase oder auskristallisiertes Material enthalten. Füllhöhe ca 5 cm. Keine paramagnetischen Verunreinigungen!

Die Konzentration soll für niedermolekulare Verbindungen ca 10 mg / ml (H-NMR) sein. Geringere Konzentrationen führen zu einem ungünstigen Signal-Rausch-Verhältnis, höhere z.T. zu starken Linienverbreiterungen. Für ^{13}C -NMR soll die Konzentration deutlich höher sein.

Die Chemische Verschiebung wird meist auf das Signal des undeuterten Anteils des Lösemittels bezogen (z.B. Chloroform in CDCl_3 $\delta = 7.24$ ppm). Für exakte Bestimmungen (z. B. in Lösemittelgemischen, bei Assoziatbildung mit dem LöMi, Temperaturänderungen ..) kann ein Standard (TMS für organische LöMi, Na-Salz der 3-Trimethylsilylpropionsäure für wässrige Lösungen) zugesetzt werden.

Als Lösemittel kommen in erster Linie: CDCl_3 , dann DMSO-d_6 , Aceton-d_6 , D_2O in Betracht.

Weitere Lösemittel sind Benzol- d_6 , Methanol- d_4 , Acetonitril- d_3 , THF- d_8 , DMF- d_7 , Dichlormethan- d_2 , Pyridin- d_5 , Toluol- d_8 , konz. Schwefelsäure- d_2 , Trifluoressigsäure- d_1 , Bromoform- d_1 uvm. Diese Lösemittel haben z.T. sehr hohe Preise (DMF- d_7 ca 44 Euro/ml). Neben der Löslichkeit haben Lösemittel auch weitere Effekte auf die Substanz und das Spektrum: D_2O u.ä.: H/D-Austausch, Aromaten: Signalverschiebung durch externen Anisotropieeffekt, Bromoform, Tetrachlormethan, Toluol etc für Messungen bei höheren Temperaturen, THF, Frigene, Dichlormethan/Chloroform für Messungen bei tiefen Temperaturen.

Der Deuteriumgehalt des Lösemittels ist wichtig, da die Konstanz des Magnetfeldes durch permanente Messung der Deuterium-Resonanzfrequenz und Abgleich gewährleistet wird. Die Homogenität des Magnetfeldes ist von großer Bedeutung, viel Zeit der Messung wird für deren Einstellung benötigt (shimmen)

Meßzeiten: H-NMR: typisch 32 scans, Dauer ca 8 min, ^{13}C : Meßzeiten ca 1 h oder 3 h, meist über Nacht.

Routinespektren: 300-MHz-Gerät, automat. Probenwechsler; Spezialexperimente und besondere Proben: 400 MHz-Gerät, evtl. 600-MHz-Gerät.