

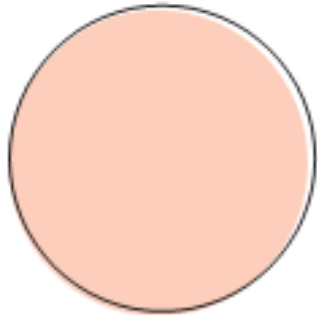


Kernmagnetische Resonanzspektroskopie (NMR)

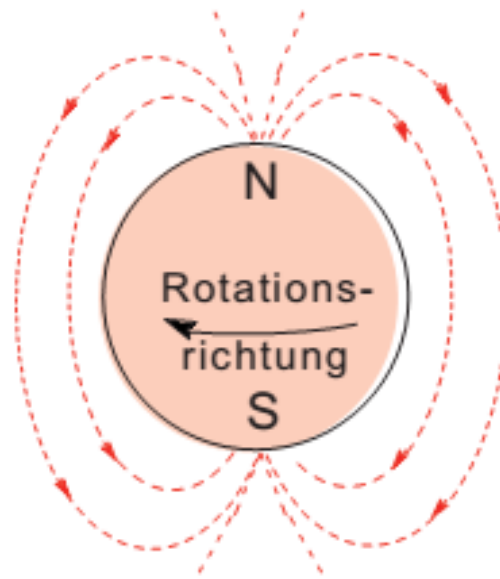
Spektroskopische Methoden

Grundlagen

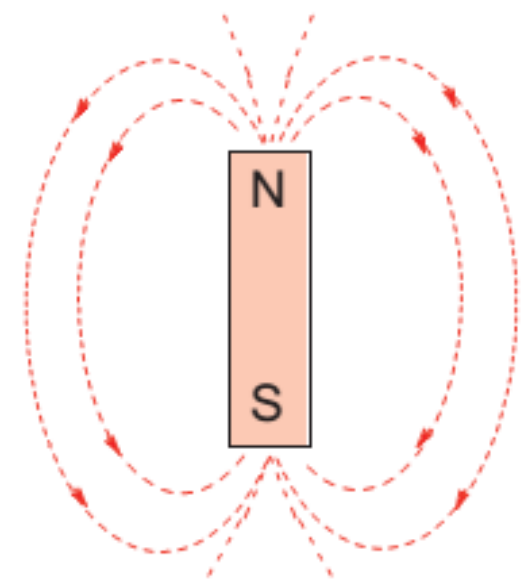
Die meisten **Atomkerne** führen eine Drehbewegung um die eigene Achse aus ("Spin"). Da sie geladene Teilchen (Protonen) enthalten, wird bei dieser Drehbewegung ein Kreisstrom und damit ein Magnetfeld erzeugt.



Atomkern **ohne Spin**:
nicht magnetisch
Atomkern (^{12}C , ^{16}O)



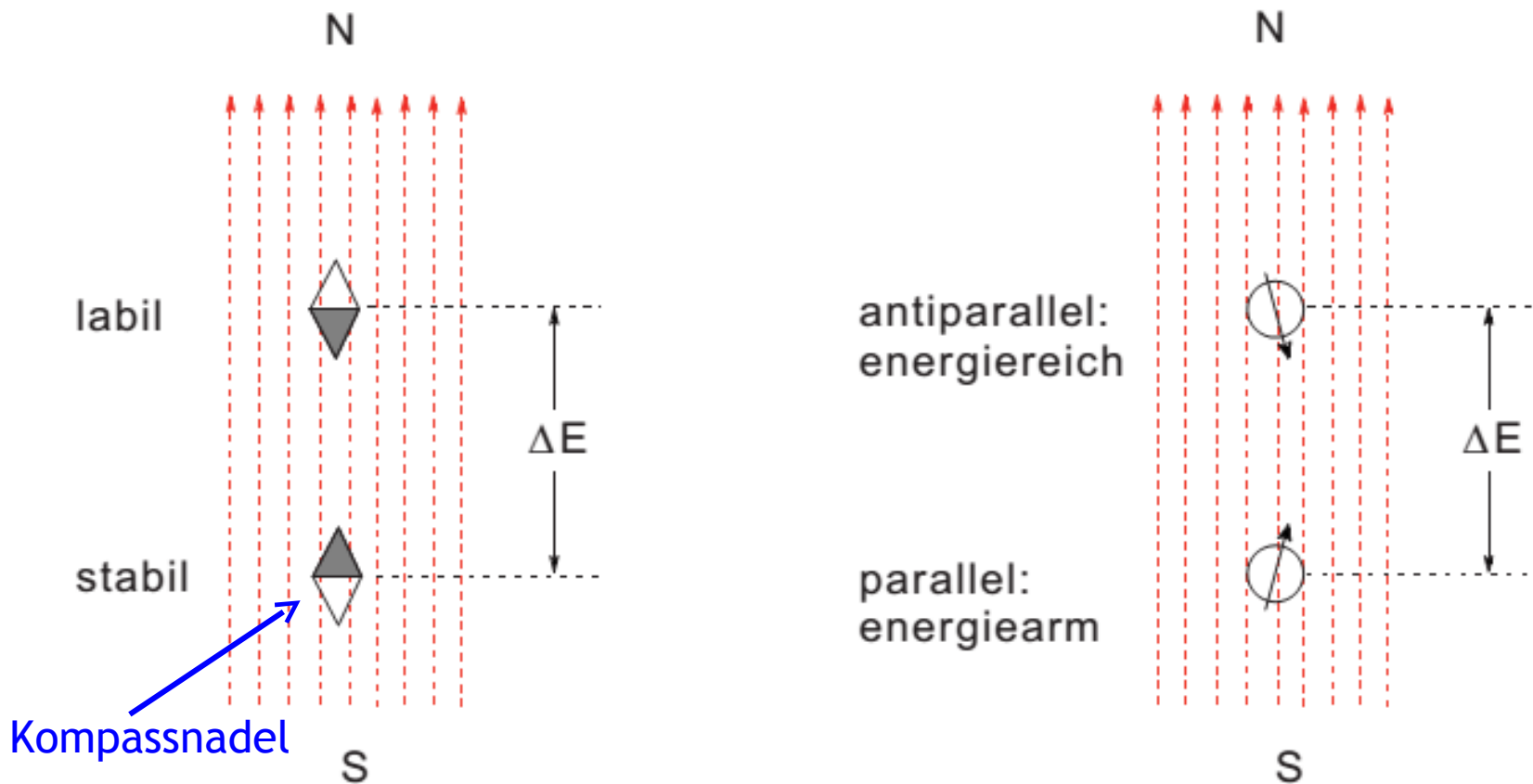
Atomkern **mit Spin**:
magnetisch (^1H , ^{13}C)



Stabmagnet

In einem äußeren Magnetfeld:

Wasserstoffkern (Proton) hat die Spinquantenzahl $I = \frac{1}{2}$ und insgesamt $2I + 1 = 2$ Einstellungen aufweist, eine annähernd parallele und eine annähernd antiparallele.

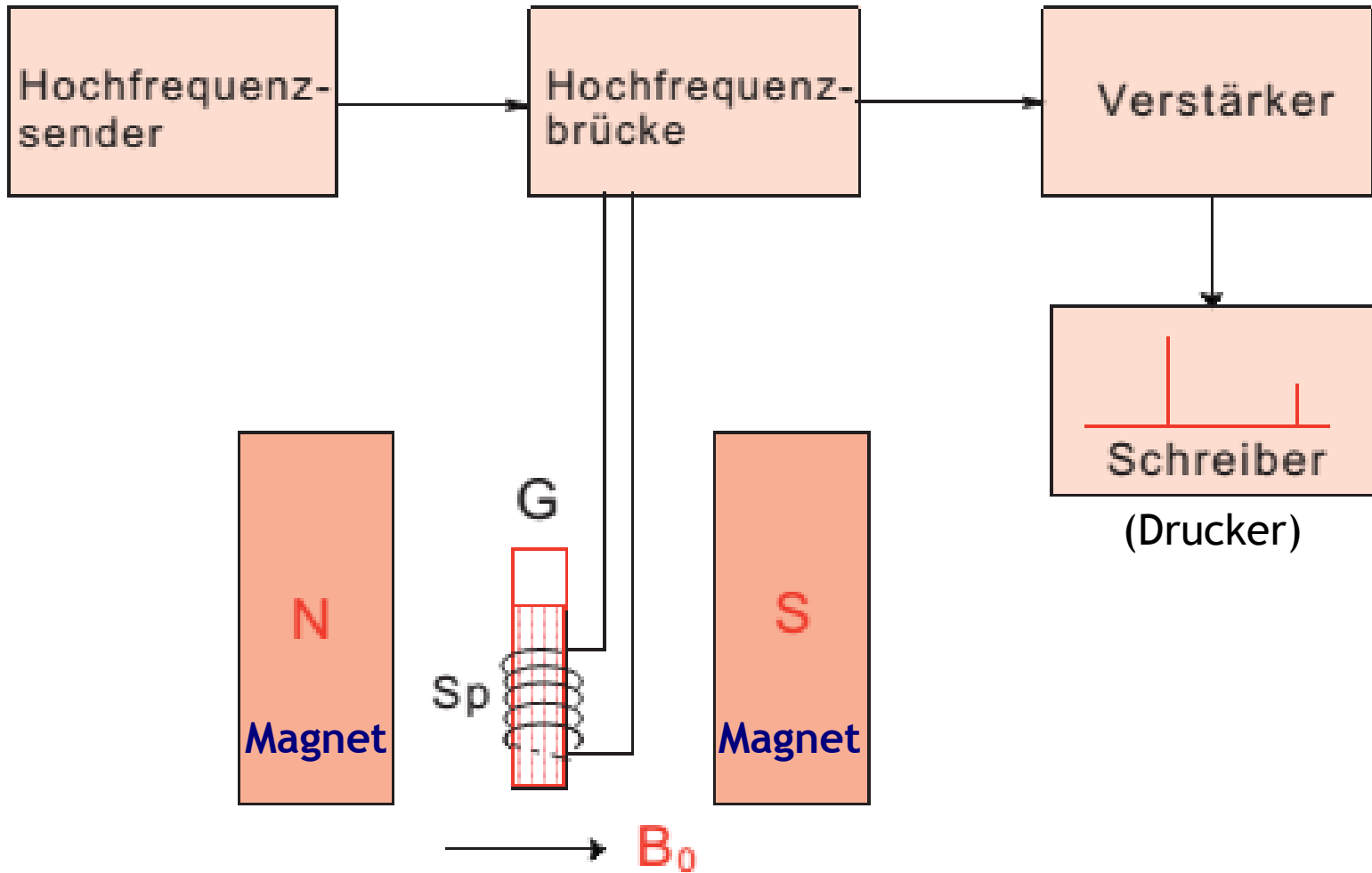


Die "parallele" Einstellung ist die energieärmere. Strahlt man Radiowellen passender Energie ein, so erfolgt Absorption und Übergang in den energiereicheren, "antiparallelen" Zustand. Hieraus ergibt sich die **Resonanzbedingung**:

$$\nu = (\gamma/2\pi) \cdot B_0$$

(ν = Frequenz, γ = magnetogyrisches Verhältnis, B_0 = Magnetfeld)

Strahlt man Radiowellen ein, die exakt diese Frequenz besitzen, so erfolgt **Absorption (Resonanzfall)**, wobei ein Teil der Protonen aus der energiearmen "parallelen" Lage in die energiereiche "antiparallele" Lage umklappen. Dieser Vorgang wird in Form eines Signals registriert.

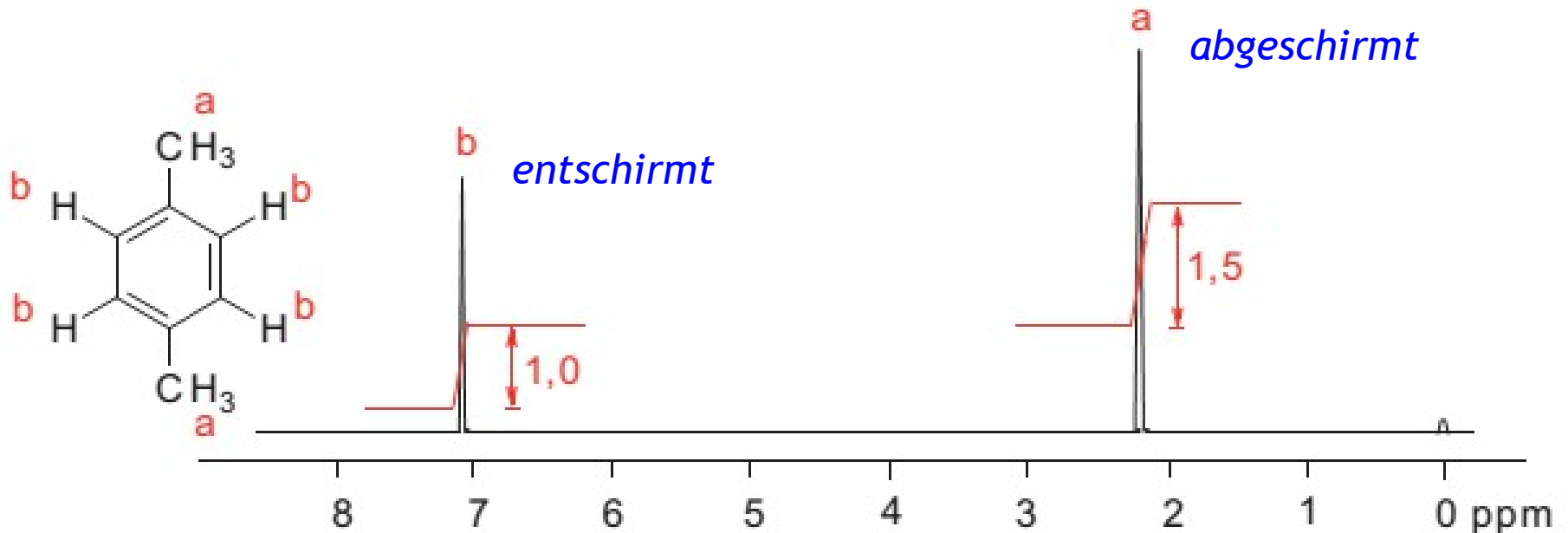


Aufbau eines NMR-Spektrometers

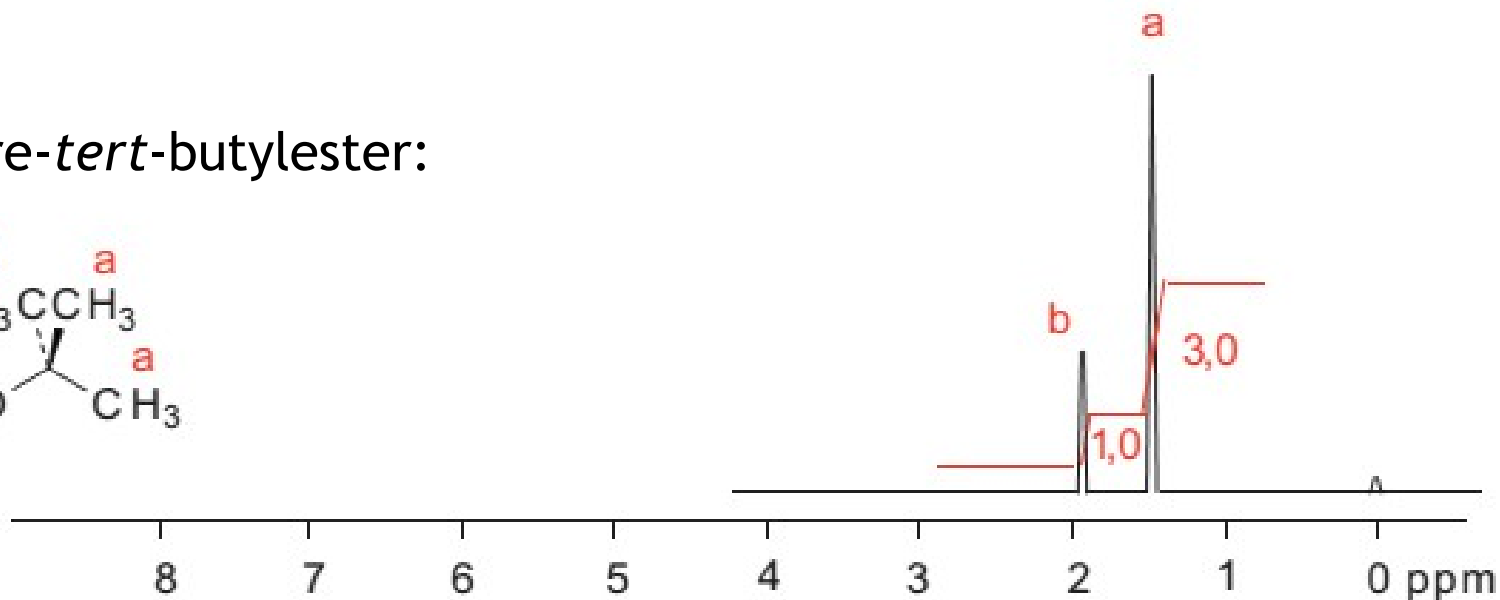
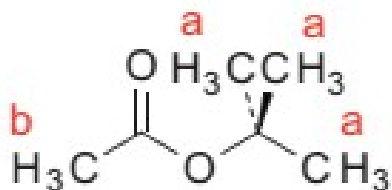
G = Glasrohr mit Probe; Sp = Spule; B_0 = externes Magnetfeld

Man beobachtet *mehrere* Signale, sofern das Molekül *mehrere* Sorten von Protonen enthält.

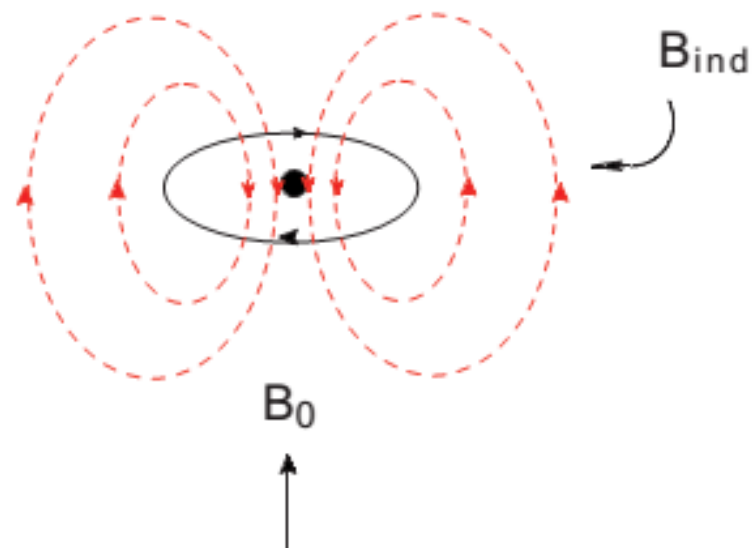
So liefert 1,4-Dimethylbenzol, das zwei Sorten von Wasserstoffatomen besitzt, ein ^1H -NMR-Spektrum mit zwei Signalen. Das gleiche gilt für Essigsäure-*tert*-butylester: zwei Sorten von Wasserstoffatomen und zwei Signale.



Essigsäure-*tert*-butylester:



Weshalb führen chemisch verschieden gebundene Wasserstoffatome zu unterschiedlichen Signalen? Das äußere Magnetfeld B_0 induziert in den Bindungselektronen, die ein Proton umgeben, eine kreisförmige Ladungsbewegung und damit ein zusätzliches Magnetfeld B_{ind} .



Chemische Verschiebung

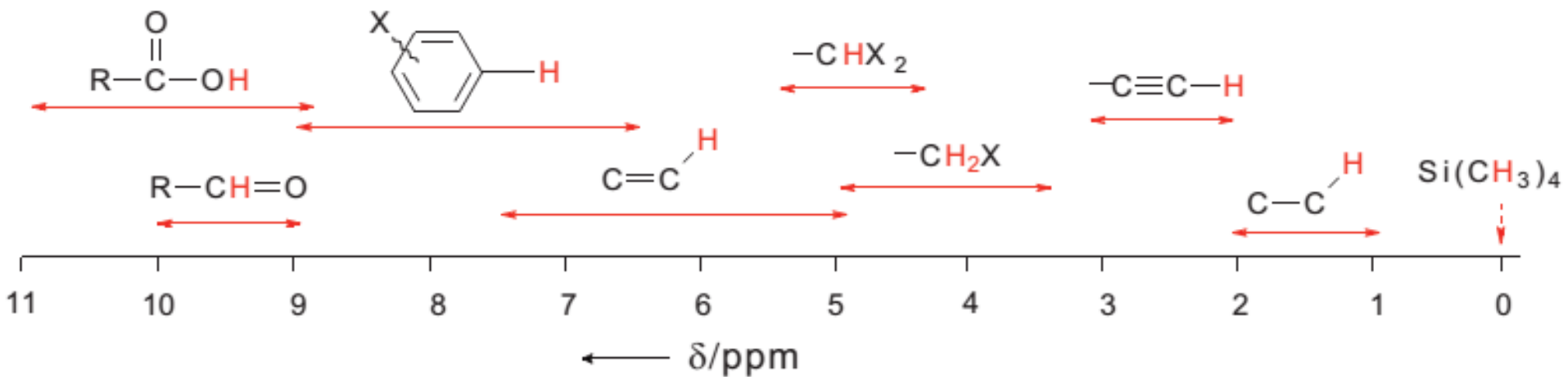
Als **chemische Verschiebung** δ (*englisch: **chemical shift***) bezeichnet man in der NMR-Spektroskopie den relativen Abstand des Zentrums einer Resonanzlinie der Probe (Frequenz ν_{Probe}) von dem eines willkürlich gewählten Standards (Frequenz ν_{Standard}), der die chemische Verschiebung 0 zugewiesen wird. Die von der Magnetfeldstärke des verwendeten Spektrometers unabhängige chemische Verschiebung wird in **ppm** angegeben und berechnet sich nach:

$$\delta = \frac{\nu_{\text{Probe}} - \nu_{\text{Standard}}}{\nu_{\text{Standard}}} \cdot 10^6$$

Ursache der chemischen Verschiebung ist das magnetische Feld der Elektronen, die den jeweiligen Atomkern umgeben. Dieses führt zu einer teilweisen Abschirmung des externen Magnetfeldes durch die Elektronen. Ist das Atom Teil eines Moleküls, so wird die Elektronendichte und damit die Abschirmwirkung durch die Nachbaratome beeinflusst.

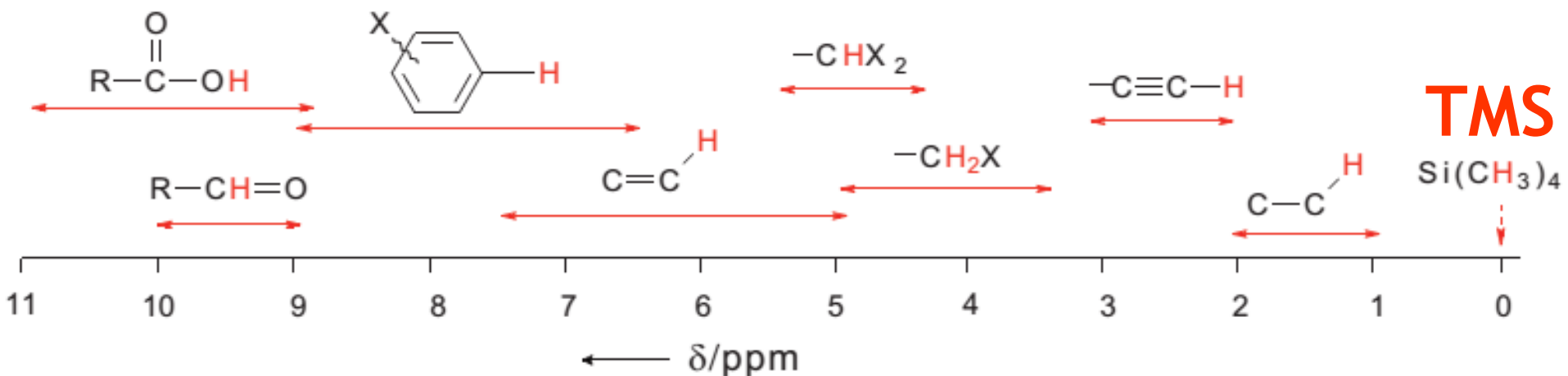
Chemische Verschiebung: dimensionslose Größe δ

$$\delta = \frac{V_{\text{Probe}} - V_{\text{Standard}}}{V_{\text{Standard}}} \cdot 10^6$$



Bereich chemischer Verschiebungen von Protonen (X = Cl, Br, OR, NR₂). Maßeinheit für die δ -Skala ist 10⁻⁶ oder *ppm* (parts per million).

δ-Skala



schwächeres Feld
(*downfield*)

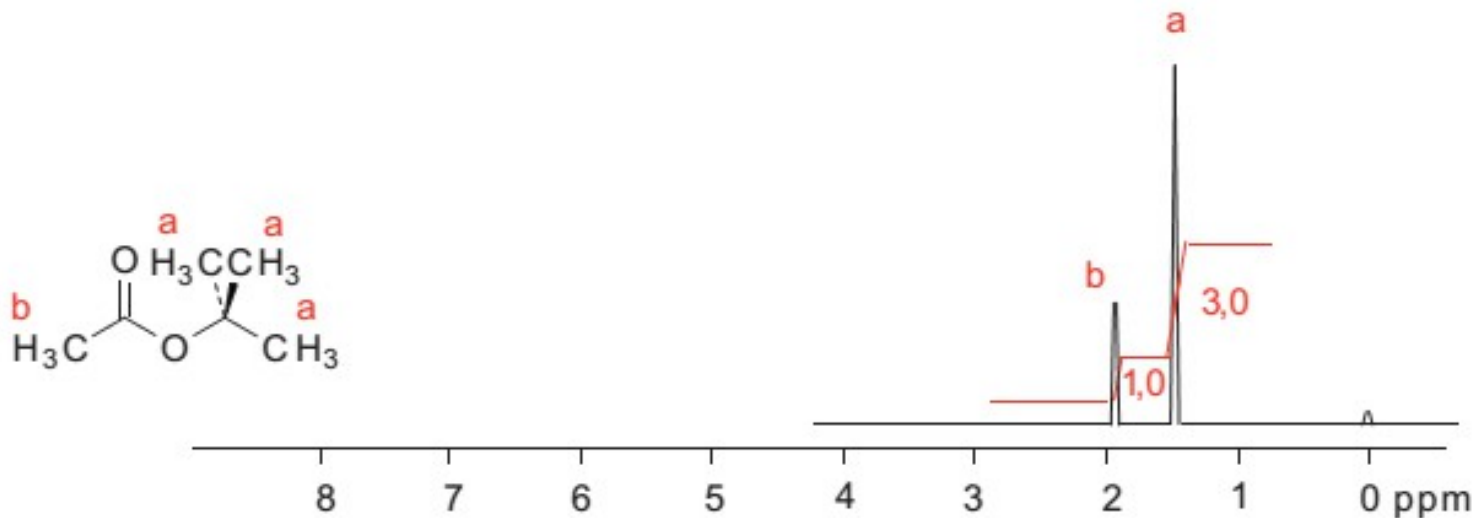
stärkeres Feld
(*upfield*)

entschirmte H-Atome
(*deshielded*)

abgeschirmte H-Atome
(*shielded*)

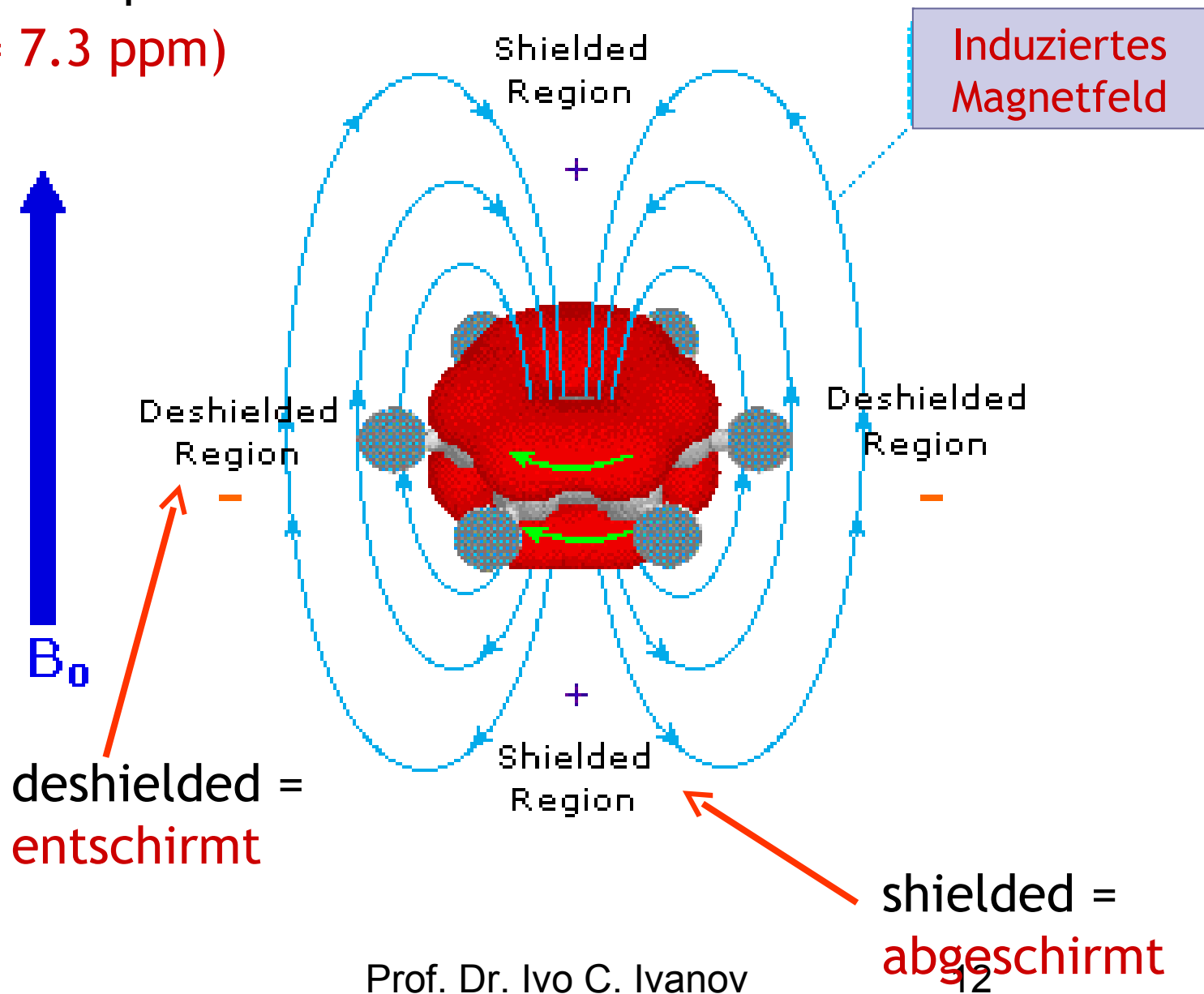
Als Standard dient Tetramethylsilan (TMS, Sdp. 28°C), dessen $^1\text{H-NMR}$ -Signal auf 0 ppm gesetzt wird.

Die Fläche eines NMR-Signals ist proportional zur Anzahl der Protonen. Signalflächen erhält man aus der Integrationskurve (rote Kurve im Spektrum).



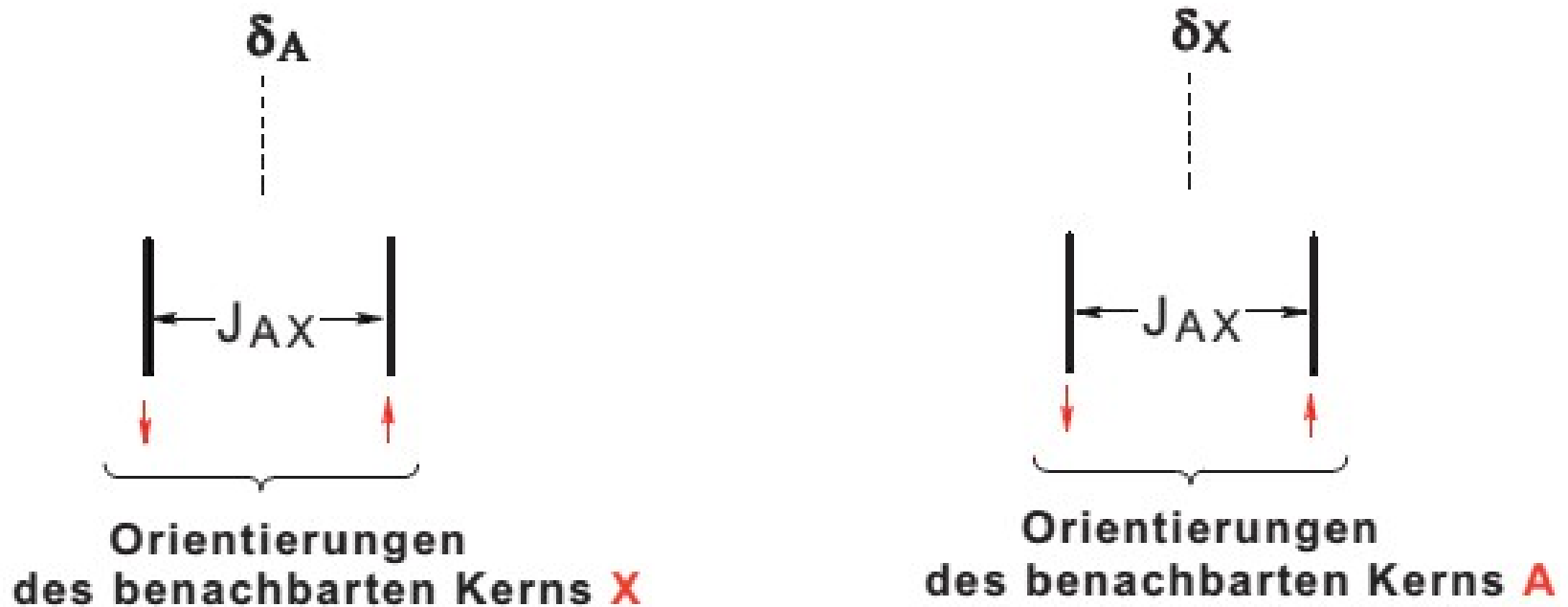
^1H -NMR Spektrum des Benzolmoleküls

($\delta = 7.3$ ppm)



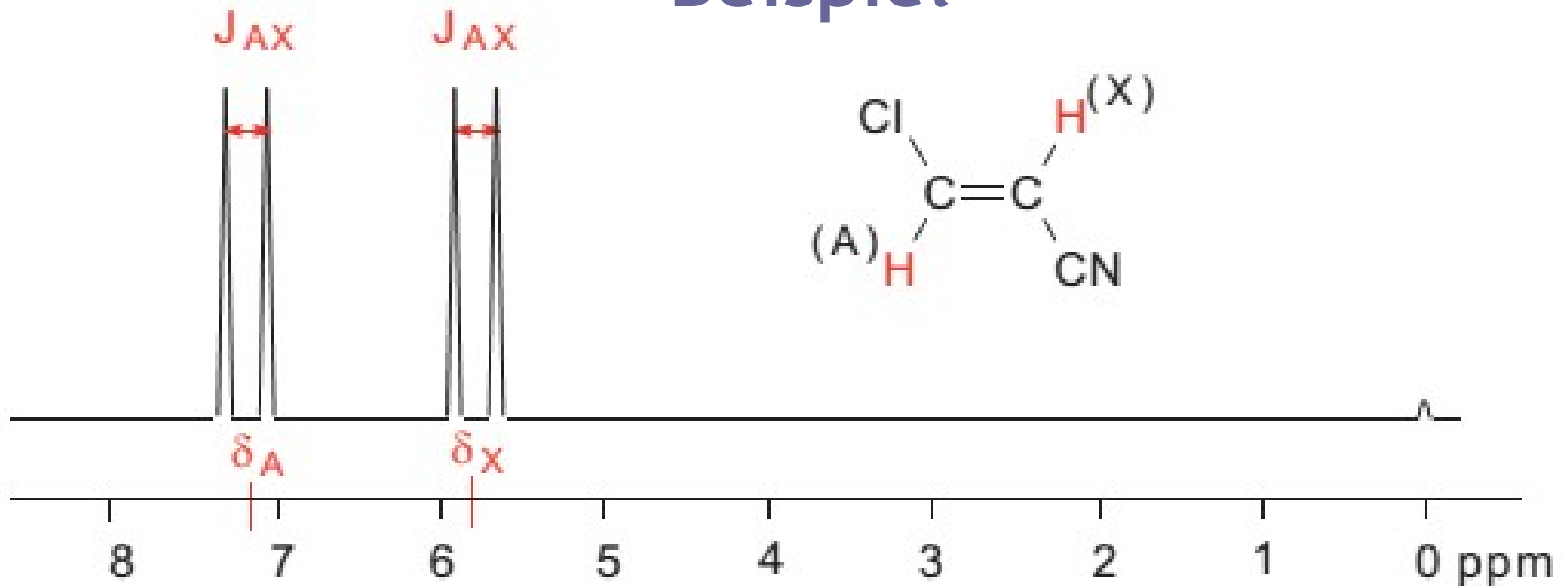
Kopplung zwischen Protonen

Das Spektrum eines 2-Spin-Systems vom Typ AX besteht aus zwei Dubletts:



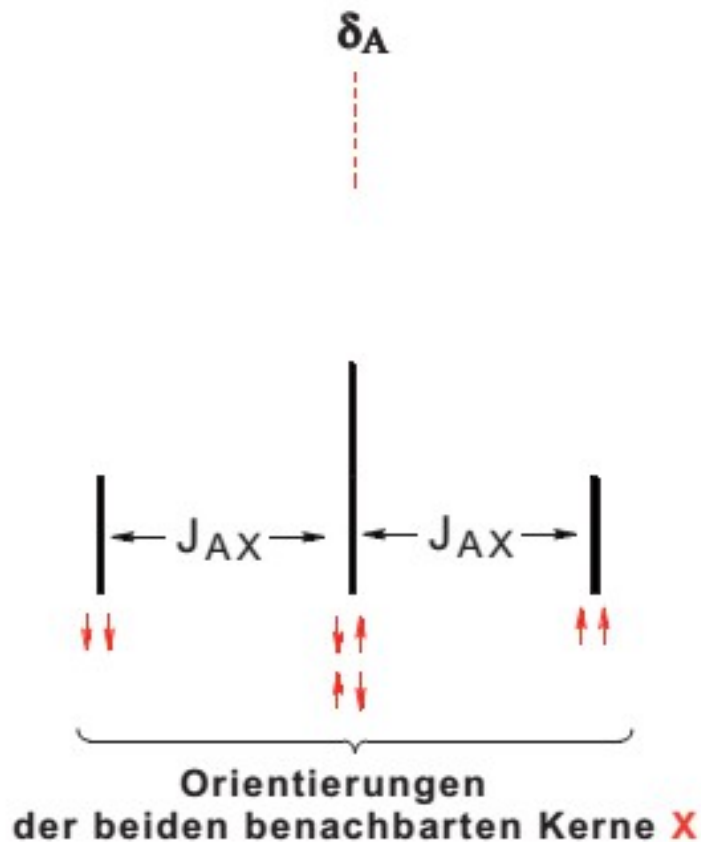
Daraus resultieren zwei neue Magnetfelder $B_0 + \Delta B$ und $B_0 - \Delta B$ und somit zwei neue Signale.

Beispiel

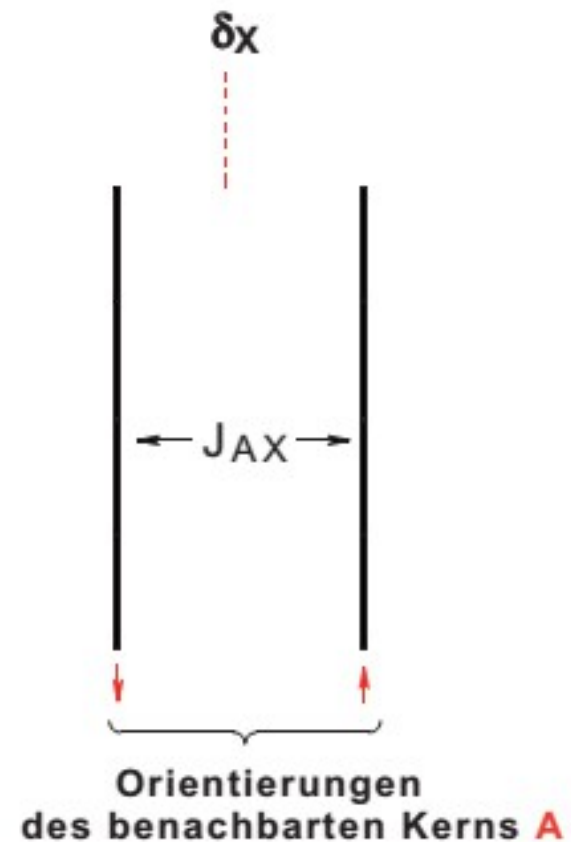


$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von *trans*- β -Chloracrylnitril. δ_A und δ_X sind die Mittel der Dublettlinien, J_{AX} ist die Differenz derselben. Die **Kopplungskonstante** J_{AX} wird in Hertz (Hz) angegeben. Kopplungskonstanten J und chemische Verschiebungen δ **sind unabhängig** von der magnetischen Feldstärke.

AX_2 -Spinsystem: hier führt die Kopplung zu **einem Triplett** und **einem Dublett**.

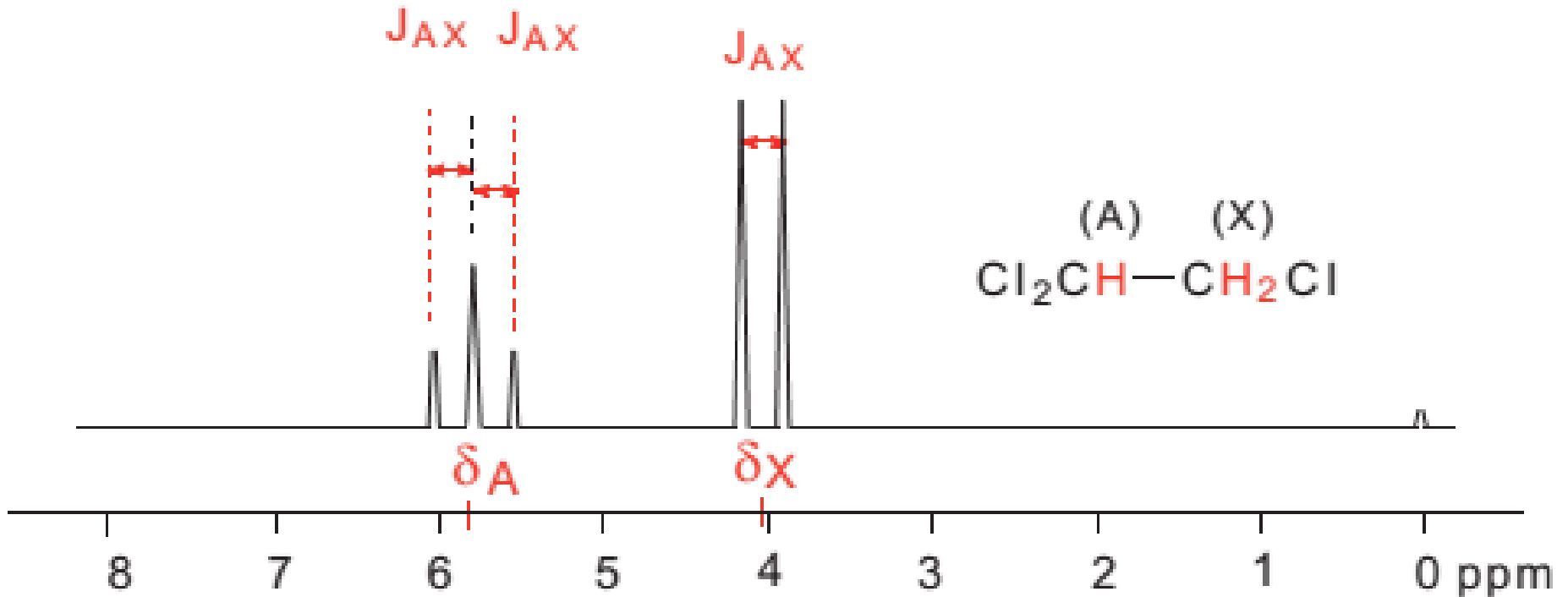


Triplett



Dublett

Beispiel für ein AX_2 -Spinsystem ist 1,1,2-Trichlorethan:



δ_A ist identisch mit der Lage des mittleren Signals des Triplets, δ_X ist das Mittel des Dubletts.

Wichtige Begriffe und Regeln

- **Äquivalente Protonen** liefern nur ein NMR-Signal.
- **Nichtäquivalente Protonen** koppeln miteinander und verursachen eine gegenseitige Aufspaltung ihrer NMR-Signale.
- Die **Anzahl der Signale**, entstanden durch Kopplung, beträgt **$n + 1$** , worin **n** die Anzahl äquivalenter Nachbarprotonen bedeutet.
- Die **relativen Intensitäten** der entstandenen Linien stehen in einem bestimmten Verhältnis zueinander (s. Tabelle) (Jede Zahl darin ist die Summe der beiden diagonal darüber stehenden Zahlen.)

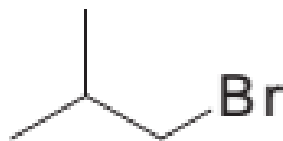
Tabelle: Multiplizitäten der Signale

Anzahl n (äquivalenter) benachbarter Protonen	Anzahl u. Intensität der Signale	Bezeichnung der Multipletts
0	1	Singulett
1	1:1	Dublett
2	1:2:1	Triplet
3	1:3:3:1	Quadruplett
4	1:4:6:4:1	Quintuplett
5	1:5:10:10:5:1	Sextett

Welches Spektrum gehört zu welcher Verbindung?



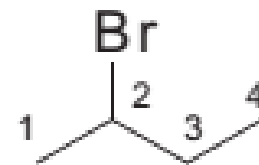
I



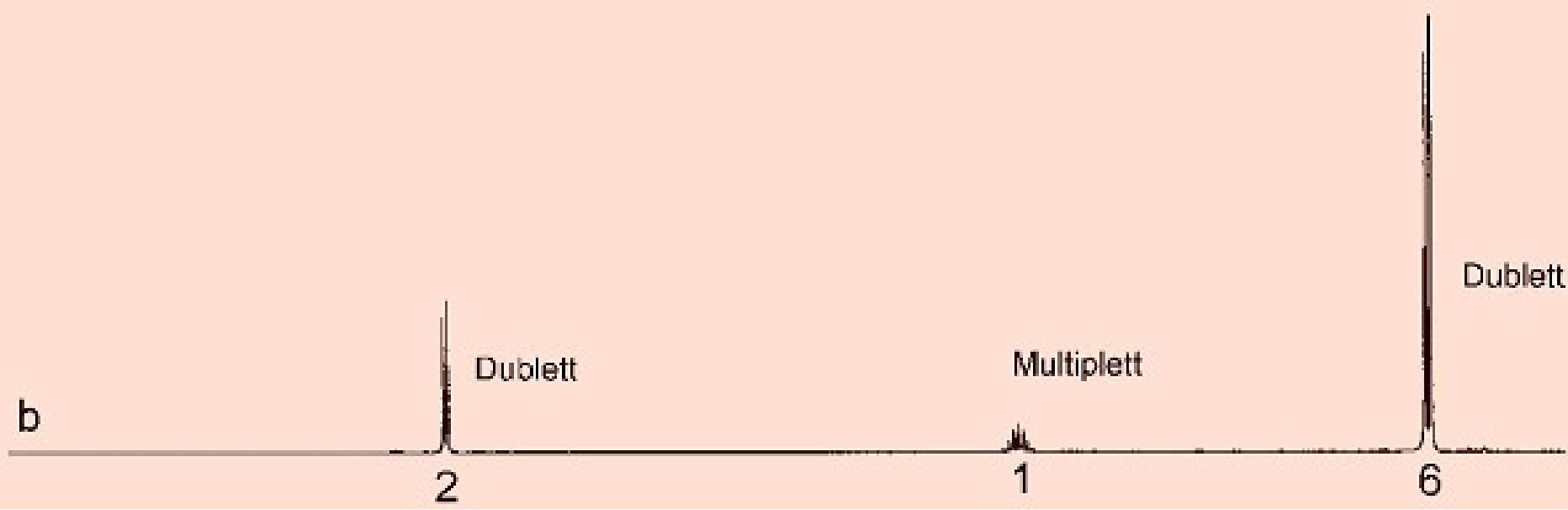
II

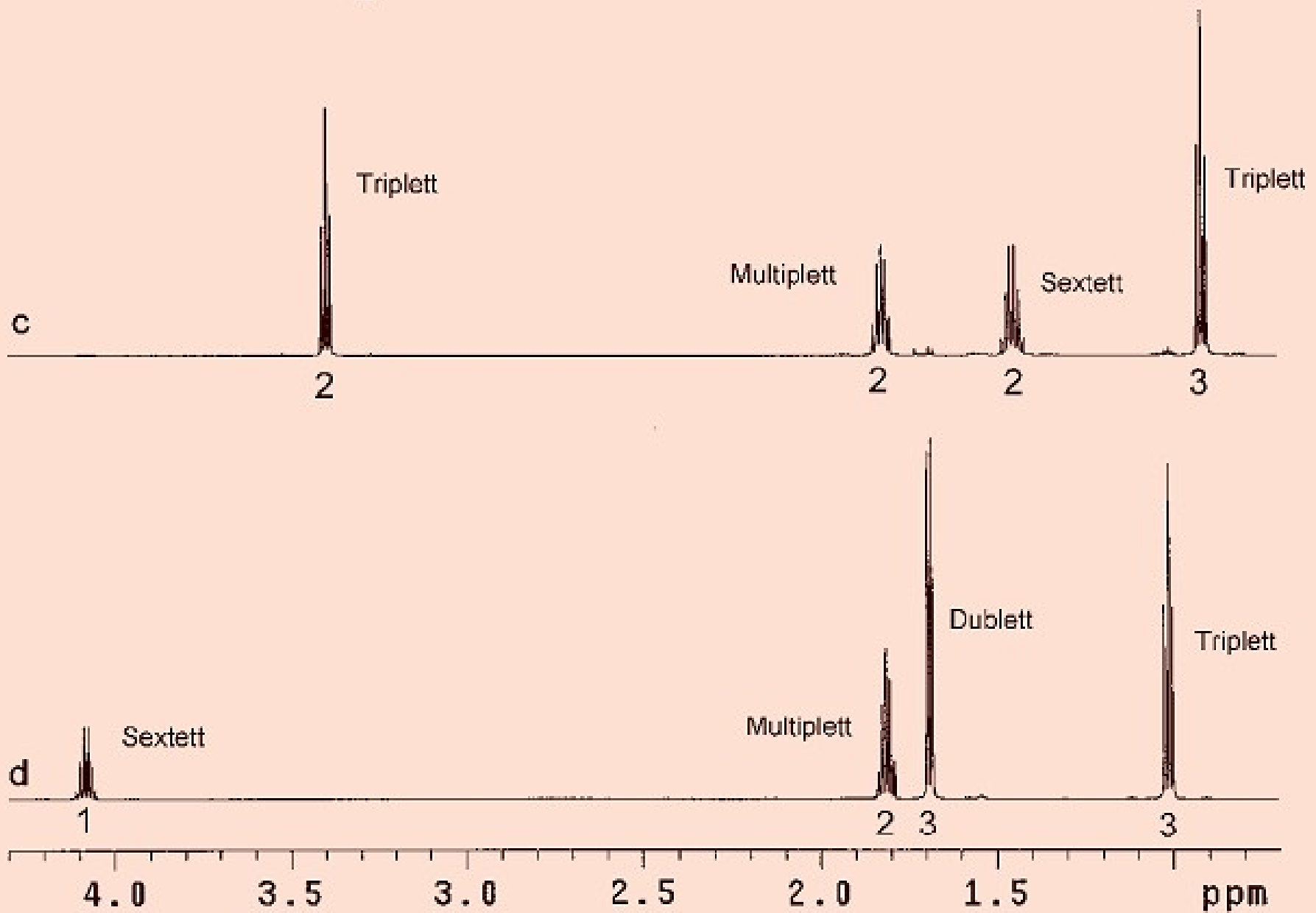


III



IV





Kernmagnetische Resonanzspektroskopie von ^{13}C

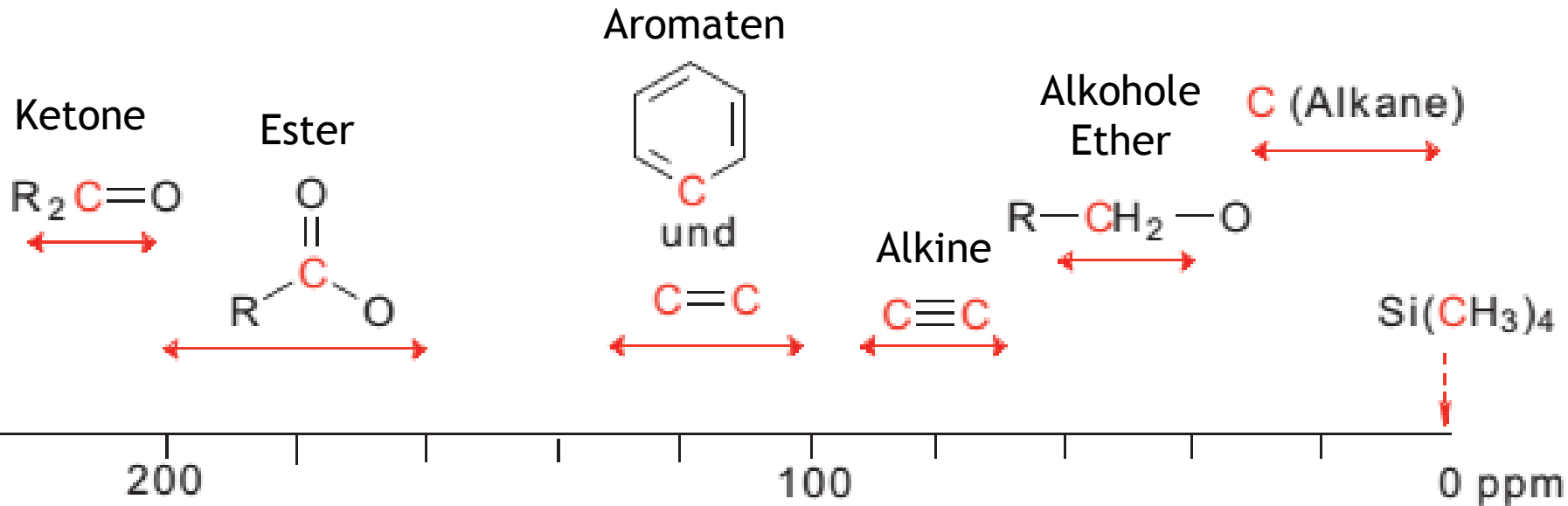
- Kohlenstoff besteht zu 99 % aus dem Isotop ^{12}C und zu 1 % aus dem Isotop ^{13}C .
- ^{12}C (6 Protonen, 6 Neutronen) ist ohne Spin, ^{13}C (6 Protonen, 7 Neutronen) **hat damit einen Spin und ein magnetisches Moment.**
- ^{13}C -NMR-Signale erstrecken sich über den weiten Bereich **von 0 bis 200 ppm.**

Wie bei Protonen gilt auch hier: Je stärker der Kern **entschirmt** ist, desto größer ist die **chemische Verschiebung**.

CCl_4	CHCl_3	CH_2Cl_2	CH_3Cl	CH_4
97 ppm	77 ppm	54 ppm	25 ppm	-2,3

Im allgemeinen erscheinen die Signale bei um so größeren δ -Werten, je mehr elektronegative Substituenten **X** (X = F, Cl, OR u. a.) an das betreffende C-Atom gebunden sind.

Chemische Verschiebungen von ^{13}C -Kernen

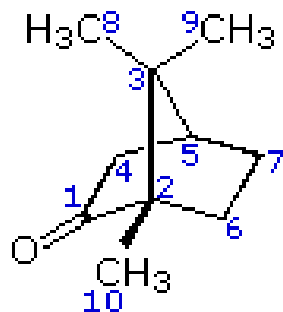


Kopplungen zwischen zwei ^{13}C -Kernen werden **nicht** beobachtet, weil die Wahrscheinlichkeit sehr gering ist, dass zwei ^{13}C -Atome benachbart sind.

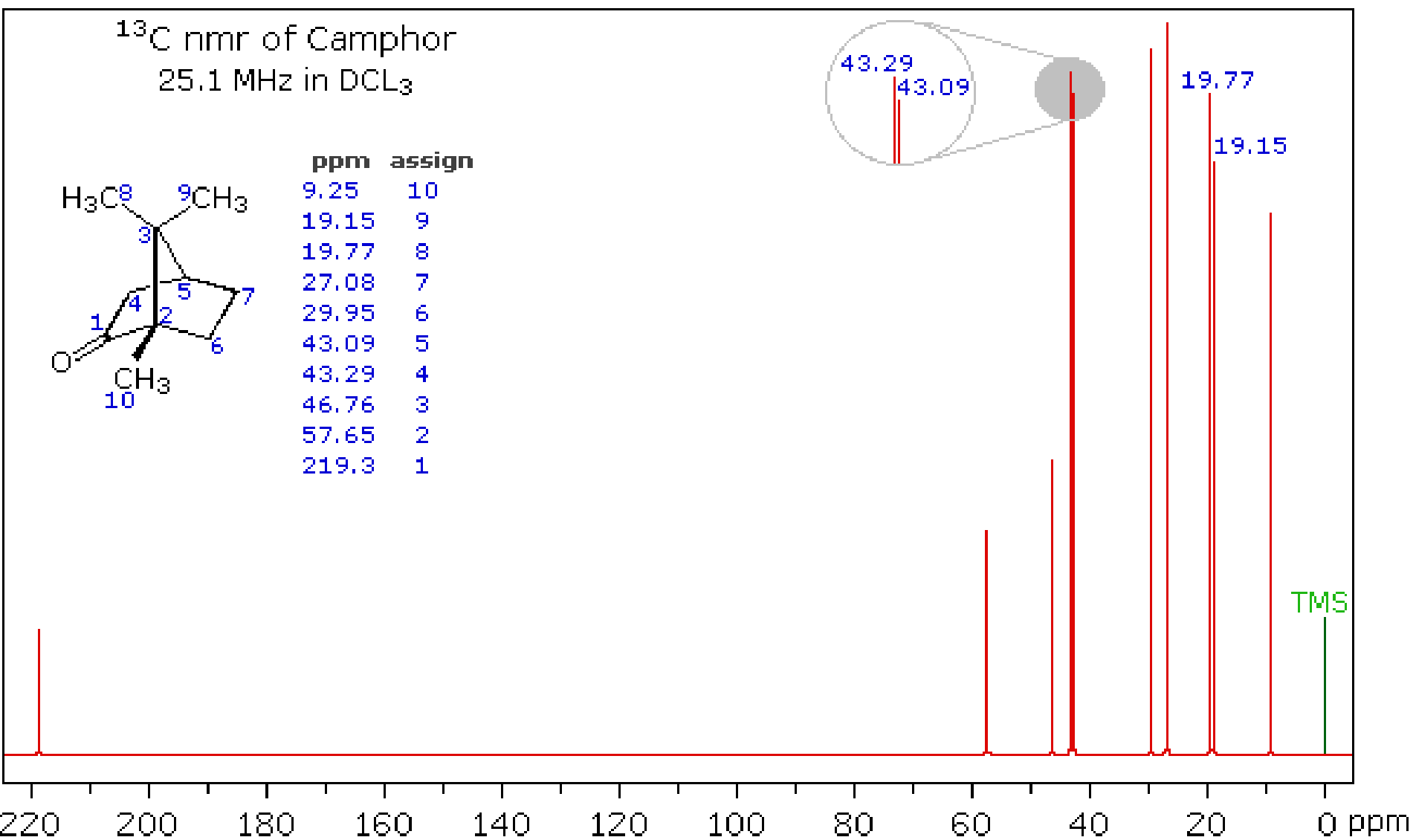
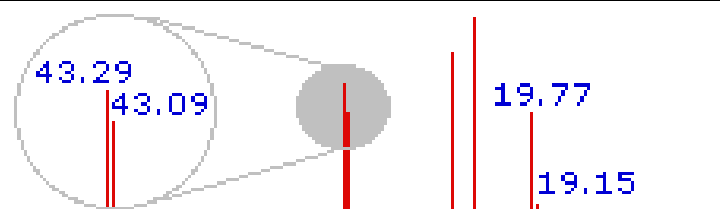
- Die Zahl der ^{13}C -Signale ist gleich der Zahl der C-Atome in einem Molekül.
- Symmetrische Moleküle weisen naturgemäß weniger Signale als C-Atome auf.
- ein Vergleich der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren liefert die Anzahl der chemisch unterschiedlichen C-Atome und die jeweilige Anzahl der H-Atome an diesen C-Atomen.

Beispiel

^{13}C nmr of Camphor
25.1 MHz in DCl_3

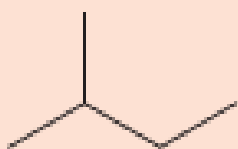


ppm	assign
9.25	10
19.15	9
19.77	8
27.08	7
29.95	6
43.09	5
43.29	4
46.76	3
57.65	2
219.3	1

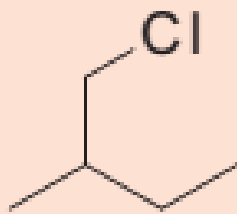


Aufgabe:

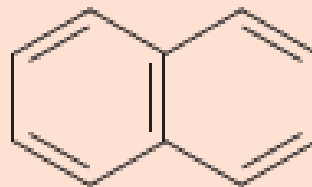
Jeweils wie viel Signale weisen die **protonenentkoppelten** ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen A bis D auf?



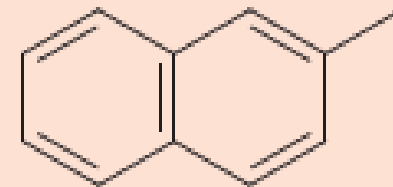
A



B



C



D

Lösung: 4 (A), 5 (B), 3 (C), 11 (D)