

1. Physikalische Grundlagen	1
2. Der Messvorgang	2
3. Die chemische Verschiebung (Chemical Shift)	3
4. Die Spin-Spin Kopplung	5
5. Die Integration	7
6. ^{13}C - NMR - Spektroskopie	8
7. Kernspin - Tomographie	9
Anhang	10

Die NMR- (**N**uclear **M**agnetic **R**esonance) oder KMR (**K**ern-**M**agnetische-**R**esonanz)-Spektroskopie ist ein Teil der Hochfrequenzspektroskopie. Sie ist in der Forschung wohl eine der bedeutendsten analytischen Methoden. Die Atomspektren und ihre Feinstruktur konnten von Pauli schon 1924 gedeutet werden, während die ersten Experimente zur "Kernresonanz" erst 1946 durchgeführt wurden. H. Purcell und F. Bloch, die unabhängig voneinander gearbeitet hatten, erhielten dafür 1952 den Physik-Nobelpreis.

1. Physikalische Grundlagen

Nach dem Stern-Gerlach-Versuch (siehe Anhang 1) ist folgende Modellvorstellung entstanden:

Die Kerne drehen sich um eine innere Achse und bewegen damit alle Ladungen, die außerhalb dieser Achse liegen (siehe Abb. 2). Atomkerne, deren Summe aus Protonen und Neutronen ungerade ist (z.B. ^1H , ^{13}C oder ^{19}F), zeigen diesen Drehimpuls. Bewegungen von elektrischen Ladungen (sprich: elektrische Ströme) bewirken nach physikalischen Gesetzen magnetische Felder. Somit erhält das Atom durch die Eigendrehung magnetische Eigenschaften. Dieses Phänomen heißt **Kernspin**.

So wie eine Kompassnadel (Stabmagnet) sich im Magnetfeld der Erde ausrichtet, so richten sich auch die Kerne aus, wenn man sie in ein Magnetfeld bringt (siehe Abb. 3). Entgegen der landläufigen Meinung gibt es zwei Richtungen, in die sich Magnete ausrichten können, 1. entgegengesetzt und 2. in Richtung des äußeren Magnetfeldes. Die erste Möglichkeit ist allerdings energetisch begünstigt. Hält man eine Kompassnadel genau antiparallel fest, so bleibt sie stehen. Ein ganz kleiner Stoß reicht allerdings aus, und sie geht in die energetisch günstigere Stellung.

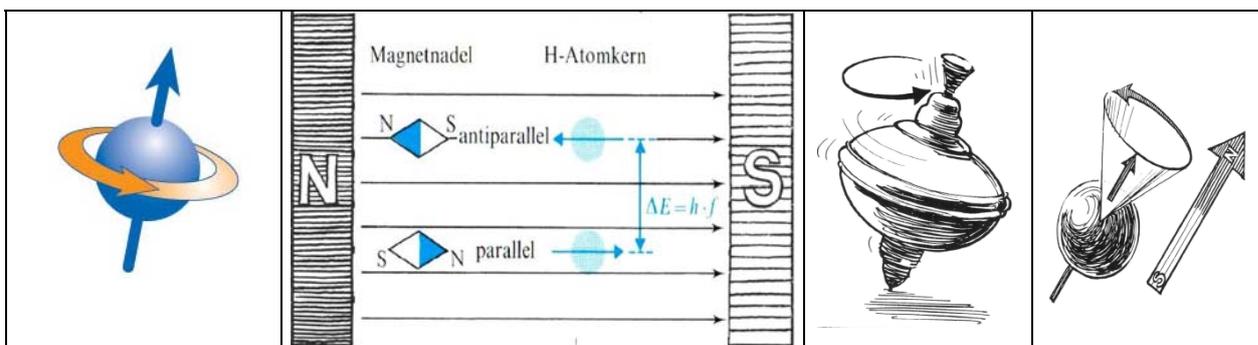


Abb. 2 Kernspin

Abb. 3 Kompassnadel und Atomkern im Magnetfeld

Abb. 4 Kreisel

Abb. 5 Atomkern

Jedem dieser beiden Zustände entspricht eine bestimmte Energiestufe. Die Differenz dieser beiden Stufen kann als Energie aufgenommen (Bewegung vom günstigen zum ungünstigen Zustand; Absorption) oder abgegeben (umgekehrte Richtung; Emission) werden. Bei den Kernen liegt diese Energie im Bereich der Ultra-Kurz-Wellen. Ein Sendesignal wird wegen Aufnahme von Energie durch die Kerne im Empfänger nicht mehr so stark registriert.

Unser Modell muss noch ein wenig verfeinert werden, denn die Kerne drehen sich nicht nur um die eigene Achse, sondern der "Magnetische Pol" dreht sich zusätzlich auf einer Kreisbahn, wie der Knauf eines Kinderkreisels (Präzession) (siehe Abb. 4 und Abb. 5). Die kernmagnetische Resonanz, d.h. die Aufnahme von Energie und das "Umklappen" des Magneten von der antiparallelen in die parallele Ausrichtung ist nur möglich, wenn die eingestrahlte Radiowelle die gleiche Frequenz wie die Präzessionsbewegung hat (Larmorfrequenz). Die Resonanzfrequenz ist umso höher, je stärker das angelegte Magnetfeld ist, und ist natürlich für jede Kernsorte verschieden (siehe Anhang 2).

Der Energieunterschied zwischen den beiden Ausrichtungen ist im Vergleich zur Energie der Wärmebewegung sehr klein. Deshalb sind beide Energiestufen statistisch von jeweils der Hälfte der Moleküle besetzt. Bei einem 200 MHz-NMR-Gerät beträgt der Unterschied nur 99 999/100 000 Molekülen. Daher benötigt die NMR-Spektroskopie eine sehr empfindliche Elektronik. Sie ist andererseits eine sehr schonende Messmethode.

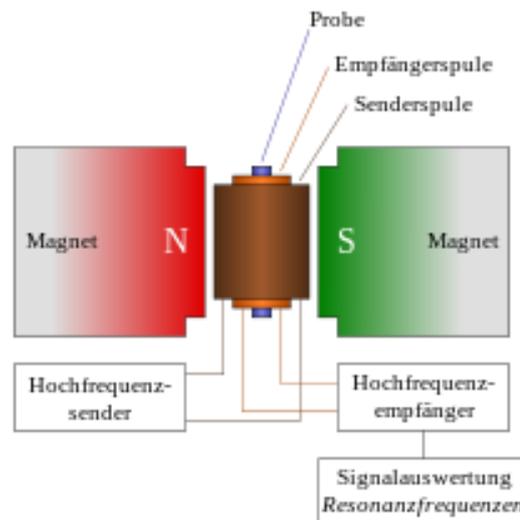
2. Der Messvorgang

Es soll zunächst nur die Protonen-Spektroskopie in Lösungen betrachtet werden. Damit das Lösungsmittel keine Signale im Spektrum ergibt, nimmt man "protonenfreie" (keinen Wasserstoff enthaltende) Lösungsmittel, wie CCl_4 oder CS_2 . Da aber der schwere Wasserstoff (Deuterium) nur eine äußerst kleine magnetische Resonanz aufweist, werden als Lösungsmittel auch deuterierte Verbindungen, wie CDCl_3 , D_2O oder Aceton- D_6 benutzt. Als Bezugssubstanz zu normalerweise etwa 10%-igen Lösungen wird etwas 2% Tetramethylsilan (TMS) zugesetzt.

Die zu untersuchende Substanz rotiert mit einer Frequenz von etwa 50 Hz in einem Glasröhrchen zwischen den Polschuhen eines sehr starken Magneten mit einem magnetischen Feld (Größenordnung: bei 100 MHz Messfrequenz etwa 23000 Gauß).

Senkrecht dazu wird durch den UKW-Sender mit Hilfe der Sendespulen ein zweites magnetisches Feld erzeugt.

Die auch dazu senkrecht wirkende Empfangsspule nimmt das Sendesignal auf, danach wird es im Empfänger und Detektor verarbeitet, und elektronisch aufgearbeitet.

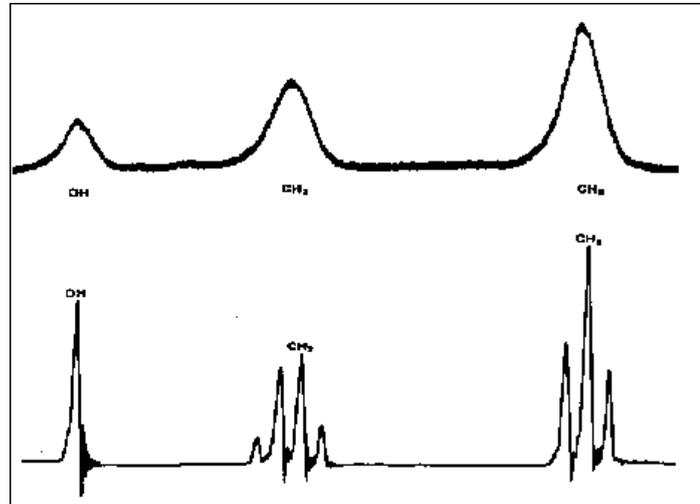


Als Messverfahren dient das sogenannte Pulsverfahren. Hier wird der ganze Frequenzbereich nicht langsam durchgeführt, sondern alle Frequenzen werden auf einmal eingestrahlt und die einzelnen Resonanzen durch aufwendige mathematische Verfahren aus dem Empfangssignal herausgerechnet.

Bei der NMR-Computeranalyse werden die Frequenzen der Absorptionssignale und ihre Intensitäten gleich zusätzlich tabellarisch ausgedruckt.

3. Die chemische Verschiebung (Chemical Shift)

Hier sind zwei "ältere" NMR-Spektren unterschiedlicher Güte von Ethanol abgebildet:

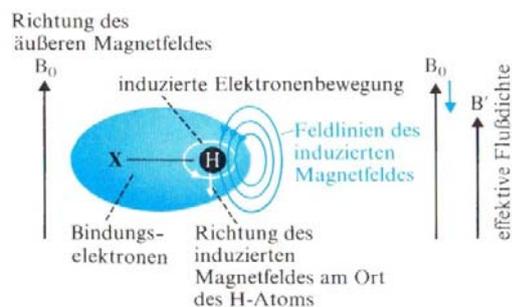


Ganz deutlich erkennt man **drei** unterschiedlich Signale, die sich den einzelnen Protonengruppen im Ethanol zuordnen lassen.

Warum kommen nicht alle Protonen bei derselben Frequenz zur Resonanz?

Warum kann man abhängig von der chemischen Umgebung des Protons Signale an verschiedenen Stellen im Spektrum beobachten?

Um jedes Proton (genauer: gebundene Wasserstoffatom) befinden sich 1s-Elektronen, die von dem äußeren angelegten Magnetfeld natürlich auch beeinflusst werden.



Es entsteht wegen der negativen Ladung ein dem Magnetfeld entgegengerichtetes magnetisches Feld, welches die Wirkung des äußeren Magnetfeldes am Kernort natürlich verringert. Man spricht von **Abschirmung des Protons**.

Je größer die Elektronendichte um den Kern ist, umso stärker muss die äußere magnetische Feldstärke sein, um bei gleicher Frequenz zur Resonanz zu kommen. In der organischen Chemie haben wir es jedoch meist mit elektronegativen Substituenten zu tun. Das bedeutet, dass die Elektronendichte um den Kern geringer wird. Man sagt: "Der Kern wird entschirmt".

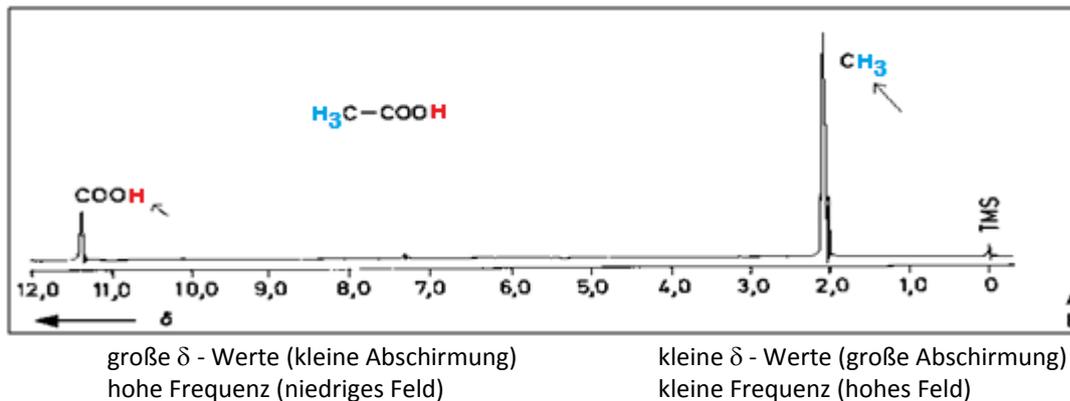
Die magnetische Resonanz ist keine spezifische kerneigene Größe, sondern sie ist abhängig von den Messbedingungen. Um aber NMR-Spektren, die mit verschiedenen Geräten aufgenommen wurden, miteinander vergleichen zu können, bezieht man sie auf einen Standard, meist das Tetramethylsilan (TMS). Diesem ordnet man willkürlich die chemische Verschiebung $\delta = 0$ Hz zu. In Relation hierzu wird die chemische Verschiebung definiert:

$$\text{Chemische Verschiebung } \delta = \frac{\text{Resonanzfrequenz (Substanz)} - \text{Resonanzfrequenz(TMS)}}{\text{Betriebsfrequenz}} \cdot 10^6$$

Die Einheit ist ppm (parts per million). **Je kleiner die Abschirmung umso größer ist der δ -Wert**. Hier als Beispiel das Spektrum von Ethansäure (Essigsäure). Der Pfeil markiert die Gruppe, die jeweils bei der entsprechen Stelle zu



Resonanz gelangt. Das "Säure-Proton" wird durch das elektronegativere Sauerstoffatom viel stärker "entschirmt" als die Protonen der Methylgruppe.



In der Tabelle NMRT1 sind zur Unterstützung bei der Spektrenanalyse die chemischen Verschiebungen in Abhängigkeit von den Substituenten aufgeführt.

Spezialfall: Chemische Verschiebung bei Aromaten - Elektrophile aromatische Substitution

Obwohl spezielle Effekte erst später behandelt werden sollen, soll hier eine sehr wichtige Parallele zwischen "NMR-Spektroskopie" und "Nasschemie" behandelt werden.

Die Erfolgsrate bzw. der Ort der Zweit- oder Drittsubstitution lässt sich sehr schön korrelieren mit den chemischen Verschiebungen der Protonen (noch besser mit den ^{13}C Resonanzen); oder anders ausgedrückt, den Elektronendichten. In der Tabelle NMR T3 stehen entsprechende Inkremente, aus denen sich die chemischen Verschiebungen der Wasserstoffatome (Kohlenstoffatome) für jede einzelne Ringposition additiv berechnen lassen. Die Übereinstimmung ist verblüffend.

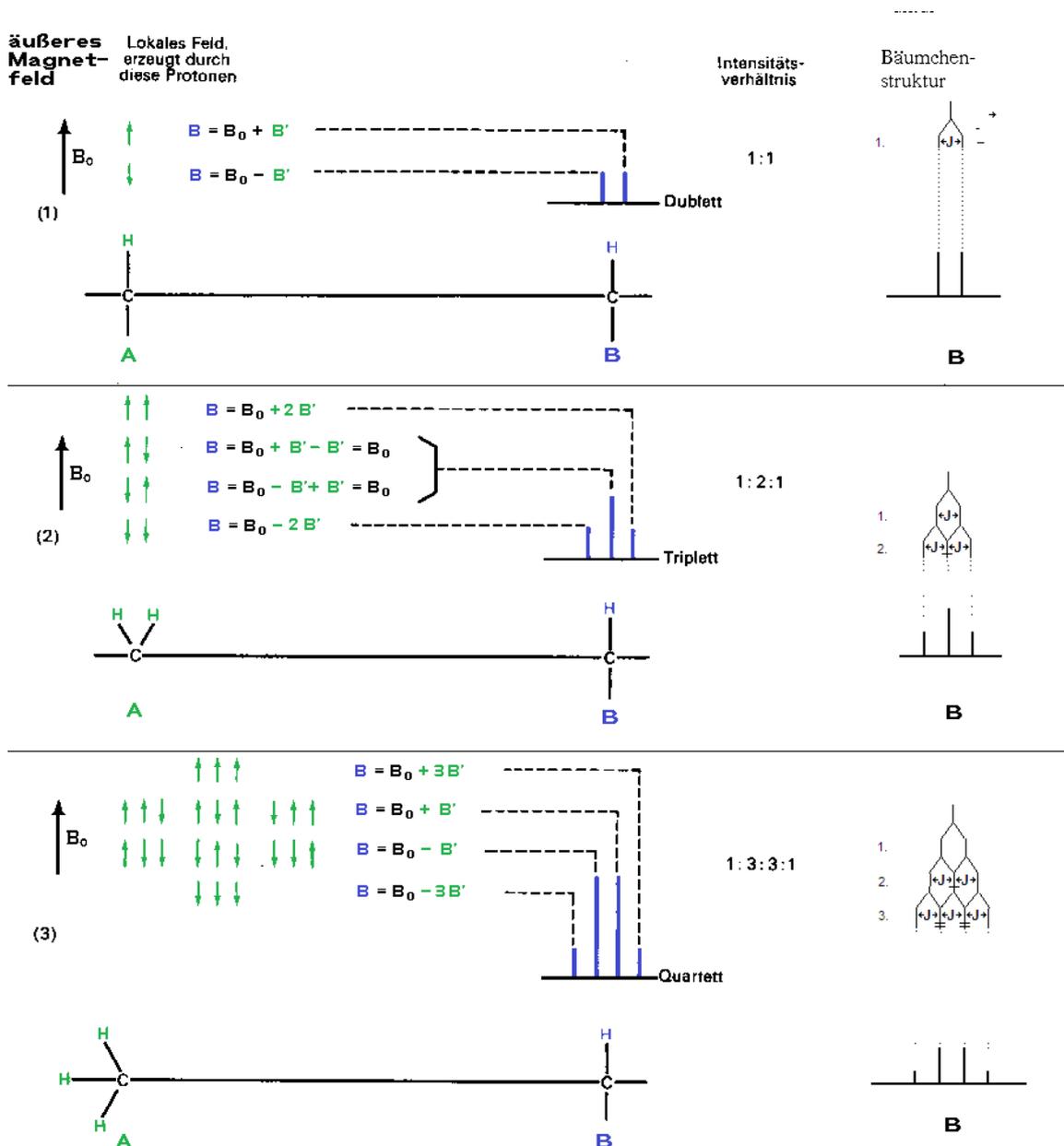
4. Die Spin-Spin Kopplung

1. Vereinfachte Betrachtung

Bis jetzt haben wir immer einzelne Protonen betrachtet und sie wie kleine Magnete angesehen. Es sollen nun aber Protonen in die Überlegung einbezogen werden, die mit einem oder mehreren weiteren Protonen über jeweils zwei C-Atome miteinander "verbunden" sind (H-C-C-H_x).

Auf das Proton B wirkt nun nicht nur das äußere Magnetfeld(B₀), sondern zusätzlich das Magnetfeld(B') des **Nachbar-Protons** A, welches im äußeren Magnetfeld aber selbst zwei Ausrichtungsmöglichkeiten hat, wie durch die Pfeile angedeutet ist. Die beiden Felder wirken aber nicht separat, sondern es wirken Kombinationen (Summe und Differenz) der beiden Magnetfelder. Es kommt zur Aufspaltung, zu zwei Linien (Dublett). Weiter entstehen bei zwei benachbarten Protonen Triplets, bei drei benachbarten Protonen Quartetts etc.

Den Abstand zweier Linien (in Hz) bezeichnet man als **Kopplungskonstante J**.



Aufspaltung des NMR-Signals eines Protons durch Nachbarprotonen

Die Querstriche in der Bäumchenstruktur zeigen, wie oft die Linie zusätzlich da ist.

2. Exaktere Betrachtung

Für den Chemiker ist interessant, unter welchen Bedingungen Protonen untereinander **koppeln**. Hierzu müssen wir mehrere Fälle unterscheiden:

a) geminale Kopplung (2J - Kopplung -über zwei Bindungen(H-C-H)

Dazu müssen die Protonen am gleichen Kohlenstoffatom gebunden sein. Da die Kerne die gleiche chemische Verschiebung haben, tritt die Kopplung nicht in Erscheinung. Dies ist meist der Fall, wenn sich die Protonen durch eine Symmetrieoperation (Spiegelung bzw. Drehung) ineinander überführen lassen.

Ausnahme: magnetische Äquivalenz liegt nicht vor, wenn chemisch äquivalente Kerne mit verschiedenen Kopplungskonstanten auftreten.

b) Kerne, an benachbarten C-Atomen (**vicinale 3J -Kopplung** -über drei Bindungen: H-C-C-H).

Sind die Gruppen magnetisch genügend weit voneinander entfernt, und ist die Kopplungskonstante gleich groß (Beispiel bei der einfachen Betrachtung), so ist:

- die Anzahl der Linien wie im Pascalschen Dreieck.
- die Intensität der Linien wie im Pascalschen Dreieck

Anzahl äqu. Nachbarn	Intensitätsverhältnis	Linienzahl	Multipl. (s)
0	1	1	Singulett (s)
1	1 : 1	2	Dublett (d)
2	1 : 2 : 1	3	Triplet (t)
3	1 : 3 : 3 : 1	4	Quartett (q)
4	1 : 4 : 6 : 4 : 1	5	Quintett (qi)
5	1 : 5 : 10 : 10 : 5 : 1	6	Sextett (sx)
6	1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1	7	Septett (sp)

Meist ist die C-C-Bindung, über die Protonen mit einander koppeln, frei drehbar. Ist die Drehbarkeit behindert, wie in Ringen, so ist natürlich der Winkel, unter dem sich die Protonen beeinflussen können, ausschlaggebend für die Größe der Kopplungskonstanten. Ähnlich verhält es sich, wenn die Protonen durch Doppelbindungen fixiert sind: In "cis"- Stellung ist die Kopplungskonstante meist kleiner als wenn die Protonen "trans"-ständig sind.

c) 4J - bzw. 5J - "long range"- Kopplung (H-C-C-C-H bzw. H-C-C-C-C-H)

Solch weitreichende Kopplung findet meist nicht statt. Ausnahmen sind die Kopplungen bei konjugierten Doppelbindungen und Aromaten (Zick - Zack - Regel). Hier sei auf die Tabelle NMR T2 verwiesen.

d) Besonderheit : Kopplung der Protonen "über" ein "O"- bzw. "N"- Atom (H-Brücken).

Normalerweise koppeln Protonen, die an einer Wasserstoffbrückenbindung beteiligt sind, nicht, da der Auf- bzw. Abbau dieser Brücken zeitlich sehr schnell verläuft. Lediglich in ganz reinen, wasser- und säurefreien Lösungen, lässt sich eine solche Kopplung beobachten. Andererseits kann man durch Zugabe von Wasser oder Säure eine solche bestehende Kopplung "verschwinden" lassen.

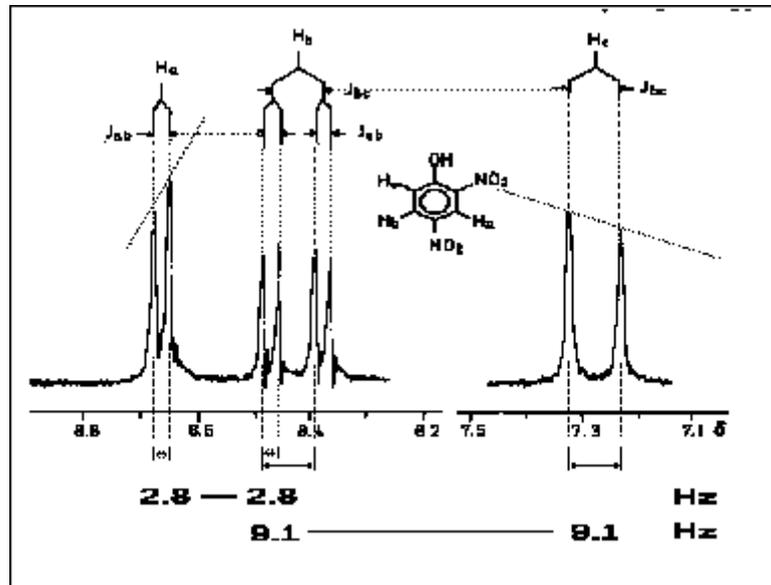
e) Auswirkung der Kopplung auf die Intensität der Linien ("Dacheffekt")

Häufig sind die Spektren, die man deutet, doch nicht ganz "saubere" Spektren erster Ordnung (siehe auch Kapitel: Spektren höherer Ordnung). Betrachtet man zwei miteinander koppelnde Signalgruppen, so stellt man fest, dass die jeweils inneren Linien eine größere Intensität und die äußeren Linien eine geringere Intensität als theoretisch erwartet aufweisen. Die Abweichungen haben "Dachform". Je dichter die Signalgruppen zusammenliegen, desto steiler ist das Dach. Im unteren Beispiel überlagern sich die Dacheffekte bei der mittleren Signalgruppe.

Auswirkungen auf die Deutung der Spektren:

Kopplung bedeutet nicht nur, dass ein Nachbarkern für den beobachteten Kern ein zusätzliches Magnetfeld darstellt, sondern auch das Umgekehrte ist der Fall. Die Kopplungskonstante J muss also bei beiden beobachteten Kernen auftreten. Bei der Deutung der Spektren bedient man sich meist sogenannter Aufspaltungsbäumchen, das

heißt, man zeichnet wie bei einem Stammbaum ausgehend von der eigentlichen Lage der Resonanz jede einzelne Kopplung mit den beteiligten Protonen.



Auffinden der Kopplungen im Spektrum: (siehe auch: Anhang 6)

Im einfachster Fall misst man die Entfernung der einzelnen Signale (z.B.: links beginnend) unter jeder Signalgruppe und prüft, bei welcher Signalgruppe die gleiche Strecke auftaucht.

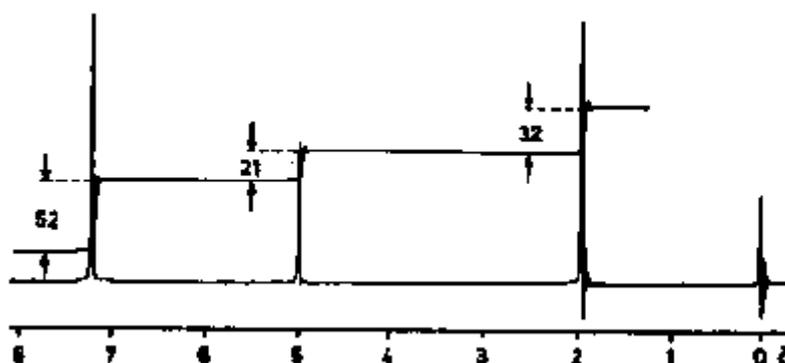
Achtung! Die Kopplungen werden in Hertz (Hz) angegeben und nicht in ppm. Meist ist in der obersten Zeile des Spektrums eine entsprechende Skala abgebildet.

5. Die Integration

Die Fläche unter der Kurve ist proportional zu der Anzahl der Protonen, die Signale erzeugen. Die Integration liefert also ein relatives Maß der Protonenzahl. Bei vielen Geräten wird sie nachträglich in das Spektrum als Linie - häufig auch mit mehreren Ansätzen - eingetragen.

Vorgehensweise:

Falls aus der quantitativen Analyse bzw. aus dem Massenspektrum oder der Molmassenbestimmung die Anzahl der Wasserstoffatome bekannt ist, addiert man alle mit einem Millimeterstab abgelesenen Integrationshöhen (hier: 52+21+32 = 105) und teilt deren Summe durch die Anzahl der Protonen (hier 105:10= 10.5). Abschließend ermittelt man die Höhe der Integration bei einer bestimmten Resonanz (z.B.: bei $\tau = 5$) und teilt diese durch die ermittelte Höhe für 1 Proton und erhält so die Protonenzahl unter einem bestimmten Peak (hier: 21:10.5 = 2 also 2 Protonen).



Spektren höherer Ordnung (siehe: Anhang 3)

Ist die Differenz der chemischen Verschiebungen zweier miteinander koppelnder Protonen in Hz kleiner als das Zehnfache der Kopplungskonstanten, so entstehen entartete Spektren. Man spricht auch von Spektren höherer Ordnung, im Gegensatz zu den uns bisher geläufigen Spektren erster Ordnung.

Spezielle Effekte

a) Anisotropie-Effekte, Der Ringstrom-Effekt bei Aromaten (siehe Anhang 4)

Anisotropie bedeutet, dass die Ab- bzw. Entschirmung der Protonen nicht in alle Raumrichtungen gleichmäßig verteilt ist. Dies gilt immer, wenn Elektronen durch das äußere Magnetfeld zu Zirkulationen in den π -Orbitalen gebracht werden. Die Deutung ist nicht einfach.

Von besonderer Bedeutung ist der induzierte Elektronen-Ringstrom bei Aromaten. Dieser führt, zu einer starken Entschirmung der entsprechenden Protonen.

b) Aufnahme von Spektren in "Hochfeldgeräten" (siehe Anhang 5)

Wie wir wissen, ist die Resonanzfrequenz eines Signals von der magnetischen Feldstärke abhängig.

Bei einem 60 MHz-Gerät beträgt die Differenz zwischen $\delta = 7$ ppm und 8 ppm z. B. 60 Hz, bei einem 250 MHz-Gerät dagegen 250 Hz. Die Aufnahme bei stärkeren Magnetfeldern, in der Messtechnik meist mit supraleitenden Elektromagneten, ermöglicht ein besseres Verhältnis aus chemischer Verschiebung und Kopplungskonstante, so dass eher Spektren erster Ordnung entstehen; außerdem steigt die Empfindlichkeit (Signal-Rausch-Verhältnis).

c) Spin-Spin-Entkopplung / Doppelresonanz (siehe Anhang 7)

Eine billigere Lösung, komplizierte Spektren zu vereinfachen, ist die Spin-Spin-Entkopplung durch Doppelresonanz. Hierbei moduliert man das eigentliche Messsignal mit einer zusätzlichen elektromagnetischen Schwingung mit der Frequenz, bei der die Resonanz eines bestimmten Multipletts im Spektrum auftritt. Die Spektren vereinfachen sich.

d) H-D-Austausch (siehe Anhang 8)

Die Lage der Protonen, die Wasserstoffbrückenbindungen eingehen, ist im NMR-Spektrum meist nicht leicht zu lokalisieren.

6. ^{13}C -NMR-Spektroskopie

Die Analyse eines ^{13}C -Resonanzspektrums unterscheidet sich eigentlich nicht wesentlich von der eines Protonenresonanzspektrums. Allerdings stellt die geringe natürliche Häufigkeit von nur 1,1 % ^{13}C neben 98,9 % ^{12}C hohe Anforderungen an die Aufnahmetechnik. Neben einer Erhöhung der Magnetfeldstärke wurde früher das "Time-averaging-Verfahren" angewendet: Man ließ das Spektrum mehrerer hundert Male durchfahren und addierte die Signale elektronisch aufeinander. Dadurch erreichte man eine Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses.

Heute bedient man sich fast ausschließlich der sogenannten Puls-Spektroskopie mit nachfolgender Fourier-Transformation der erhaltenen Signale. Es wird ein "Frequenzbündel", das alle Signale mit genügend großer Energie enthält, auf einmal eingestrahlt und das Abklingen der magnetischen Ausrichtung FID (Free Induction Decay) aufgezeichnet. Dieses Spektrum ist ohne Computerhilfe nicht deutbar.



^{13}C -FID des Anilins (siehe Aufgabe NMR A4)



Aus den so erhaltenen Spektren kann die Lage der Signale (Chemische Verschiebung) und die Aufspaltungen (Spin-Spin-Kopplungen) ausgewertet werden.

Entscheidend für die Qualität der Spektren (Linienform und Auflösung) ist die Zeit, in der die Magnetisierung erhalten bleibt, die sogenannte Relaxationszeit. In dieser Zeit wird nämlich die aufgenommene Energie letztlich als thermische Energie wieder abgegeben. Sind die Relaxationszeiten sehr lang, kann es zu einer "Sättigung" kommen.

Chemische Verschiebungen in der ^{13}C -Spektroskopie

Auch in der ^{13}C -Spektroskopie werden die Werte auf TMS (4 äquivalente C-Atome) standardisiert. Die chemischen Verschiebungen reichen aber von $\delta = 0$ ppm bis etwa 250 ppm (siehe Tabelle: NMRT4)

Kopplungen in der ^{13}C -Spektroskopie

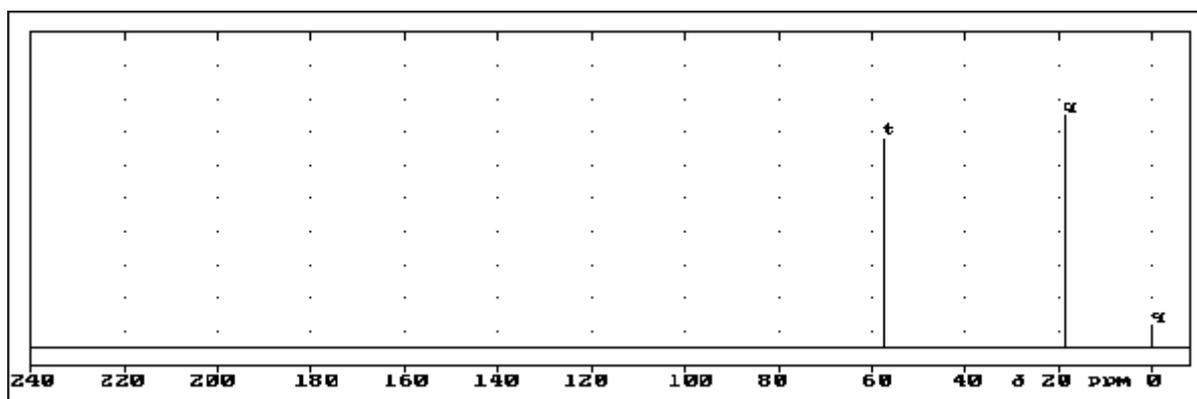
Da es sehr unwahrscheinlich (1,1 % von 1,1 %) ist, dass zwei ^{13}C -Kernen direkt miteinander gebunden sind, kann die Kopplung zwischen den ^{13}C Kernen bei nicht angereichertem Material vernachlässigt werden. Die im Spektrum beobachteten Aufspaltungen sind also nur auf die Kopplung der ^{13}C -Kerne mit den Protonen zurückzuführen. Hier einige Beispiele für die Größe der Kopplungskonstanten $^1J_{^{13}\text{C}-^1\text{H}}$:

$\text{sp}^3\text{-C-H}$: 125 ... 190 Hz

$\text{sp}^2\text{-C-H}$: 155 ... 200 Hz

sp-C-H : 248 ... 253 Hz

arom. C-H: 150 ... 180 Hz



^{13}C -Spektrum von Ethanol (Das Quartett q rührt vom TMS)

Bei der computermäßigen Erfassung hat sich eingebürgert, dass man nicht mehr unbedingt die Spektren abbildet, sondern die Lage der ^{13}C -Resonanzen und das zugehörige Multiplett (s, d, t, q) in Form einer Tabelle angibt.

Die ^{13}C Resonanzspektroskopie erlaubt, das Kohlenstoffgerüst der Moleküle direkt zu studieren. Da außerdem die chemischen Verschiebungen wesentlich größer sind als bei den Protonenresonanzen, reagieren ^{13}C -Resonanzen wesentlich empfindlicher auf Änderungen im Molekül als die Protonenresonanzen. Es können vielfach Aussagen über Molekülstrukturen gemacht werden, bei denen die Protonenresonanz-Spektroskopie versagt oder wenig informativ ist. Beispiele dafür sind Untersuchungen an Polymeren und Naturstoffen.

7. Kernspin-Tomographie

Da die NMR-Spektroskopie eine sehr schonende Methode ist, kann sie auch beim Menschen angewandt werden. Dazu müssen allerdings äußerst hohe Anforderungen an den Magneten gestellt werden, da der Probenraum hierzu einen Durchmesser von 50- 60 cm haben muss. Letztlich wird der unterschiedliche Wasserstoffgehalt der verschiedenen Gewebe untersucht.

Durch Anwendung von Magnetfeldern, deren Flussdichte sich linear in einer Raumrichtung ändert, kann man Querschnitte des menschlichen Körpers anfertigen. Mit Hilfe von Computern lassen sich daraus dreidimensionale Abbildung des Körpers bzw. einzelner Regionen berechnen und graphisch darstellen.



Anhang

Anhang 1 Der Stern-Gerlach-Versuch

Schon 1921 machten Stern und Gerlach ein verblüffendes Experiment zum magnetischen Moment der Kerne:

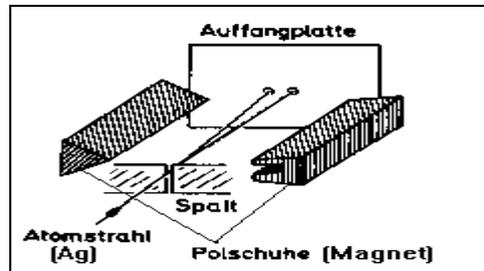


Abb.1 Stern-Gerlach Versuch (schematisch)

Sie schickten einen Strahl von Silberatomen durch ein inhomogenes Magnetfeld und fanden auf der Auffangplatte nur zwei Stellen, an denen die Silberatome aufgetroffen waren. Offensichtlich gibt es zwei Sorten Silberatome, die einen diamagnetisch (von dem spitzen Pol abgestoßen) und die anderen paramagnetisch (sie werden vom spitzen Pol angezogen). Verallgemeinert heißt das: Manche Atomkerne (mit speziellen Eigenschaften, z. B. mit gerader Neutronen- und ungerader Protonenzahl) verhalten sich wie kleine starke Magnete, wenn man sie in ein Magnetfeld bringt.

Anhang 2: Die Lamorfrequenz f

$$f = \frac{\gamma \cdot B_0}{2 \cdot \pi}$$

Hierbei ist B_0 die Feldstärke des Magnetfeldes und γ eine für jede Atomkernsorte spezifische Konstante, das sogenannte gyromagnetische Verhältnis. Aus der Gleichung geht hervor, dass die Resonanzfrequenz um so höher ist, je stärker das angelegte Magnetfeld ist. Sie ist für jede Kernsorte verschieden.

Tabelle 1.1. Kerneigenschaften einiger für die NMR-Spektroskopie organischer Verbindungen wichtiger Kerne.

Kern	Spin-Quantenzahl I	Magnetisches Moment μ (in Einheiten von μ_B)	Resonanzfrequenz ν_0 in MHz bei einem Feld B_0 von 10 kG	Relative Empfindlichkeit bei konstantem Feld	Natürliches Vorkommen in %	Quadrupolmoment Q [$e \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$]
^1H	1/2	2.79277	<u>42.577</u>	1.000	99.98	–
^2H	1	0.85735	6.536	0.009	0.0156	0.003
^{10}B	3	1.8007	4.575	0.02	18.83	0.111
^{11}B	3/2	2.6880	13.660	0.165	81.17	0.036
^{13}C	1/2	0.70216	<u>10.705</u>	0.016	1.108	–
^{14}N	1	0.40369	3.076	0.001	99.635	0.02
^{15}N	1/2	–0.28298	4.315	0.001	0.365	–
^{17}O	5/2	–1.8930	5.772	0.029	0.037	–0.004
^{19}F	1/2	2.6273	40.055	0.834	100.0	–
^{29}Si	1/2	–0.55492	8.460	0.079	4.70	–
^{31}P	1/2	1.1316	17.235	0.066	100.0	–

Anhang 3 Spektren höherer Ordnung

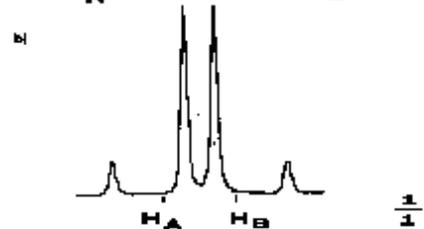
Ist die Differenz der chemischen Verschiebungen zweier miteinander koppelnder Protonen in Hz kleiner als das Zehnfache der Kopplungskonstanten, so entstehen entartete Spektren. Man spricht auch von Spektren höherer Ordnung, im Gegensatz zu den uns bisher geläufigen Spektren erster Ordnung.

Vier berechnete Spektren sind hier abgebildet.

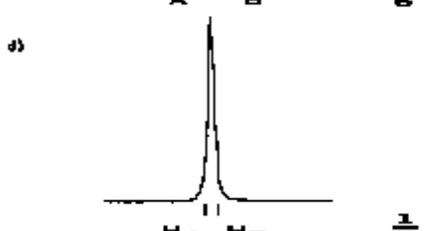
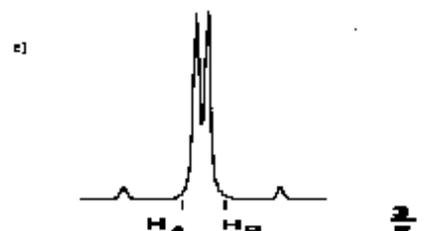


In allen Fällen ist die Kopplungskonstante gleich. Im ersten Fall (a) ist das Verhältnis aus Differenz der chemischen Verschiebung in Hz und Kopplungskonstante 3:1.

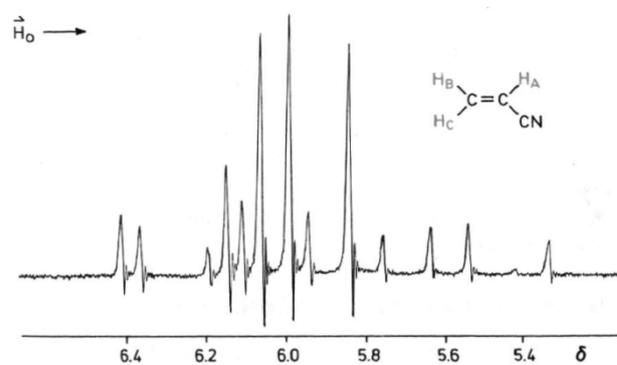
Hier erkennt man schon sehr deutlich den Dacheffekt. Die Resonanz scheint noch fast, wie von den Aufspaltungsbäumchen her bekannt, jeweils in der Mitte der Signale (f1/f2 bzw. f3/f4) zu liegen.



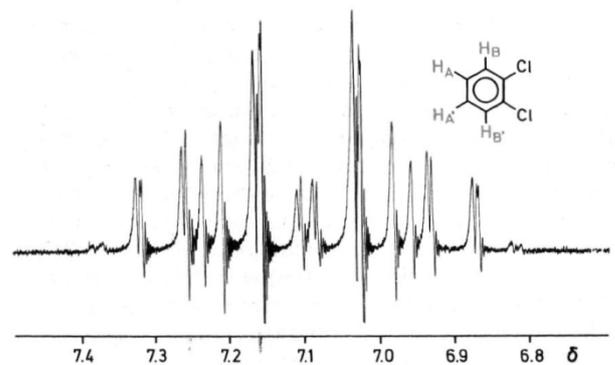
Bei fortschreitender Verkleinerung des Verhältnisses nimmt der Dacheffekt immer mehr zu und der Schwerpunkt verschiebt sich in Richtung der Signale f2 bzw. f3. (Bilder b - d)



Bei Systemen mit mehr Protonen treten zusätzliche Linien auf; das einfache Aufspaltungsmuster wird so kompliziert, dass die Spektren fast nur noch mit Computerhilfe gedeutet werden können. In den zwei abgebildeten Spektren wird das linke von nur drei, das rechte von nur vier Protonen erzeugt.



Spektrum von Acrylnitril

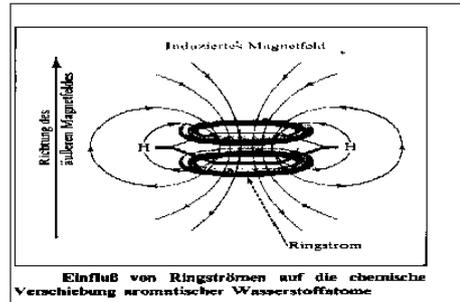


Spektrum von o-Dichlorbenzol

Anhang 4 Spezielle Effekte

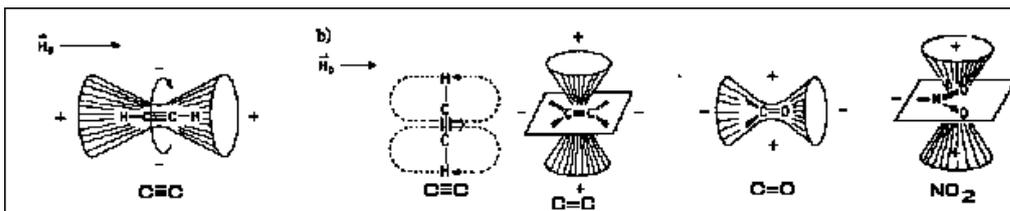
1. Der Ringstrom-Effekt bei Aromaten

Von besonderer Bedeutung ist der induzierte Elektronen-Ringstrom. bei Aromaten. Dieser führt, wie aus der Abbildung zu sehen ist, zu einer starken Entschirmung der entsprechenden Protonen. Befindet sich ein Proton jedoch ober- oder unterhalb der Ebene in der Mitte, so wird dieses stark abgeschirmt.



2. Weitere Anisotropie-Effekte

Anisotropie bedeutet, dass die Ab- bzw. Entschirmung der Protonen nicht in alle Raumrichtungen gleichmäßig verteilt ist. Dies gilt immer, wenn Elektronen durch das äußere Magnetfeld zu Zirkulationen in den π -Orbitalen gebracht werden. Die Deutung ist nicht einfach, deshalb hier Beispiele: Es bilden sich Kegel: "+" bedeutet Abschirmung, "-" bedeutet Entschirmung.

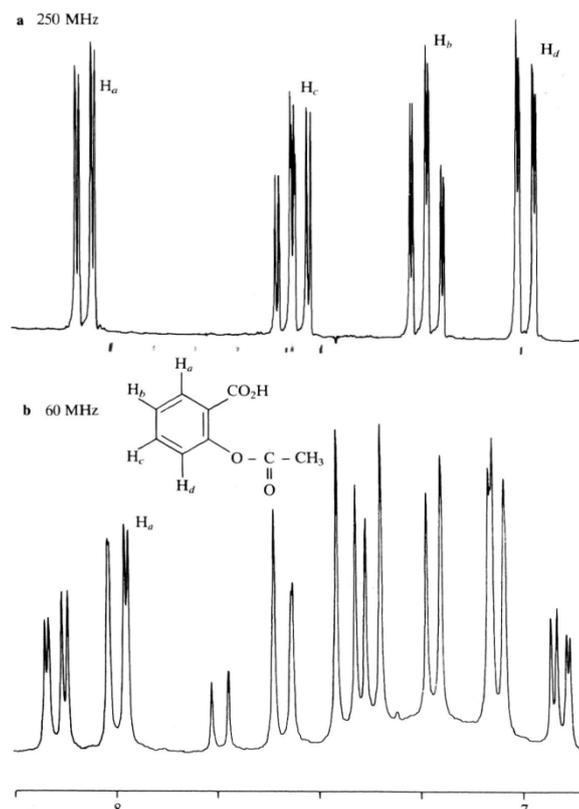


Anhang 5 Aufnahme von Spektren in "Hochfeldgeräten"

Wie wir wissen, ist die Resonanzfrequenz eines Signals von der magnetischen Feldstärke abhängig.

Bei einem 60 MHz-Gerät beträgt die Differenz zwischen $\delta = 7$ ppm und 8 ppm z. B. 60 Hz, bei einem 250 MHz-Gerät dagegen 250 Hz.

Die Aufnahme bei stärkeren Magnetfeldern, in der Messtechnik meist mit supraleitenden Elektromagneten, ermöglicht ein besseres Verhältnis aus chemischer Verschiebung und Kopplungskonstante, so dass eher Spektren erster Ordnung entstehen; außerdem steigt die Empfindlichkeit (Signal-Rausch-Verhältnis).



Anhang 6: Erkennen von Kopplungsmustern

Das äußere Erscheinungsbild von NMR-Spektren ist häufig sehr verwirrend, doch wenn es gelingt, die häufig leider ineinander geschobenen Kopplungsmuster zu isolieren, so hat man fast immer den Schlüssel zum NMR-Spektrum gefunden. Das augenfälligste Muster weist die isolierte Ethylgruppe auf: Nach den Regeln koppeln die Methylen-Protonen mit den drei Methyl-Protonen. Sie erscheinen als Quartett. Die Methyl-Protonen dagegen werden im Spektrum durch die Kopplung mit den zwei Methylen-Protonen als Tripletts sichtbar.

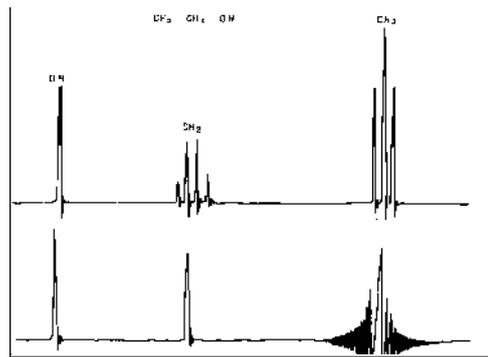
<p>Aufspaltung der Methylen-Protonen: Da drei Methyl-Protonen vorhanden sind, muss man die Kopplung dreimal zeichnen: Kopplung mit dem 1. Proton -> Kopplung mit dem 2. Proton -> Kopplung mit dem 3. Proton -></p> <p>Die Querstriche sind Gedankenstützen, dass Linien aufeinanderfallen und sich dadurch die Intensität erhöht (2 Striche = 3-fache Intensität)</p>		<p>Aufspaltung der Methyl-Protonen: Da zwei Methylen-Protonen vorhanden sind, muss man die Kopplung zweimal zeichnen: < - Kopplung mit dem 1. Proton < - Kopplung mit dem 2. Proton</p> <p>Es entstehen insgesamt ein Quartett und ein Tripletts.</p>
--	--	---

Kopplung unter zwei Gruppen	Kopplung unter drei Gruppen die äußeren Protonen sollen nicht miteinander koppeln X, Y und Z sind unterschiedliche Reste
$R-CH_2-CH_3$	$X_2CH-CYH-CH_2Z$
$R-CH_2-CH_2-R'$	$X_2CH-CYH-CH_2Z$
$R-CH_2-CH-R_2'$	$X_2CH-CYH-CH_3$
$R_2-CH-CH-R_2'$	$XCH_2-CYH-CH_3$
$R_2-CH-C-R_3'$	$XCH_2-CH_2-CH_3$

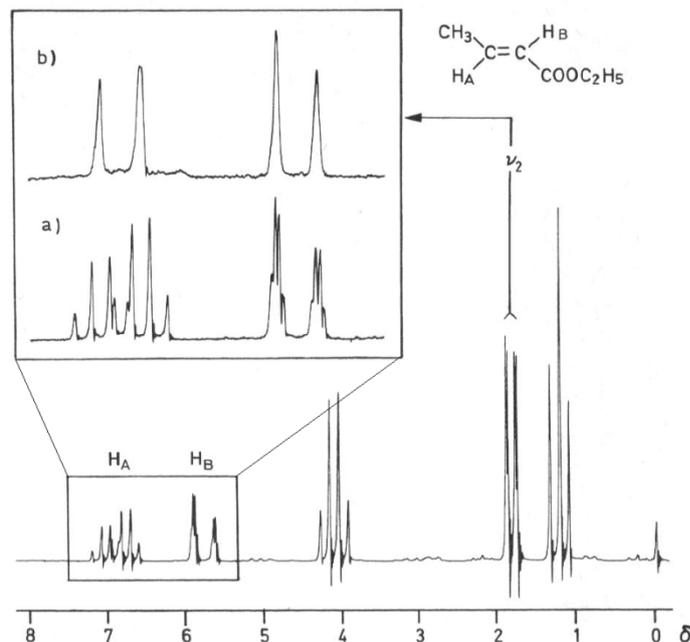
Man kann sich vorstellen, dass die Muster entsprechend komplizierter werden, wenn die Kopplungskonstanten unterschiedlich groß werden.

Anhang 7 Spin-Spin-Entkopplung / Doppelresonanz

Eine billigere Lösung, komplizierte Spektren zu vereinfachen, ist die Spin-Spin-Entkopplung durch Doppelresonanz. Hierbei moduliert man das eigentliche Messsignal mit einer zusätzlichen elektromagnetischen Schwingung mit der Frequenz, bei der die Resonanz eines bestimmten Multipletts im Spektrum auftritt. Ist die Energie der Zusatzstrahlung genügend groß, dann wechselt bei allen Kernen, die diese Signale geben, die Orientierung des Kernspins sehr schnell. Die "Nachbarkerne" sehen dann nur den Mittelwert aus den verschiedenen Einstellungen, und dieser ist gleich Null. Somit ist die Kopplung aufgehoben.



Beispiel 1: Ethanol (Die Kopplung der Hydroxylprotonen verschwindet durch Säurezusatz oder Temperaturerhöhung). Wird die Zusatzfrequenz auf das Triplet der Methylgruppen-Protonen eingestellt, so vereinfacht sich das auftretende Quartett für die Methylenprotonen im Spektrum zum Singulett. Bei Einstrahlung auf das Quartett der Methylenprotonen verschwindet die Aufspaltung des Methylsignals.



Beispiel 2: Fall a) Spektrum von Crotonsäureethylester.

Fall b) Hier wird besonders eindrucksvoll gezeigt, wie sich die Signale der beiden Protonen an der Doppelbindung vereinfachen, wenn man die Zusatzfrequenz auf die Resonanz der mit beiden Doppelbindungsprotonen (unterschiedlich) koppelnden Methylgruppenprotonen einstellt.

Manchmal strahlt man noch eine zweite Zusatzfrequenz ein, um eine weitere Vereinfachung des Spektrums zu erhalten.

Anhang 8 H-D-Austausch

Die Lage der Protonen, die Wasserstoffbrückenbindungen eingehen, ist im NMR-Spektrum meist nicht leicht zu lokalisieren. Da die Protonen ihre Elektronen mit zwei elektronegativen Atomen teilen, erscheint das Signal meist entschirmt. Die Entschirmung ist jedoch stark konzentrationsabhängig. Trotzdem lassen sich diese Signale eindeutig identifizieren: Sie verschwinden mehr oder weniger, wenn man die Probe mit deuteriertem Wasser D_2O ausschüttelt.

Fast alle der auf dieser und der letzten Seite beschriebenen Methoden, sowie die Einführung der Fourier-Technik in die NMR-Spektroskopie, gehen auf Richard R. Ernst zurück, der im Jahre 1991 für seine Arbeiten den Nobelpreis für Chemie erhielt.

Shift - Reagenzien

Durch Zugabe meist von Dicarbonylverbindungen (Lewis-Säuren) seltener Erdmetalle kommt es durch Anlagerung an basische Stellen des Moleküls, wie OH-Gruppen, Carbonyl-Sauerstoffe usw. zu einer Veränderung des

Magnetfeldes in deren Umgebung. Dadurch erhält man meist eine Aufspaltung und damit Vereinfachung komplizierter Spektren.

Anhang 9: Spezielle Entkopplungen Doppelresonanz in der ^{13}C -Spektroskopie

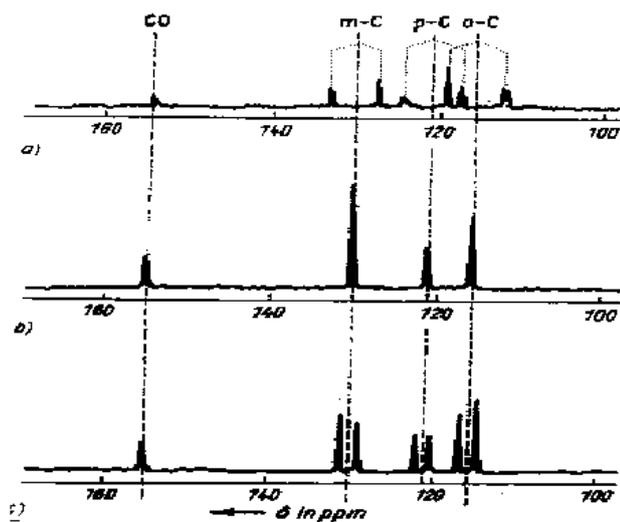
Rausch-Entkopplung

Bei komplizierten Molekülen mit sehr vielen C-Atomen, wie z. B. bei den Steroiden, ist die Zuordnung und damit die Bestimmung der chemischen Verschiebungen oft sehr schwierig. Daher werden meist keine normalen Spektren aufgenommen, sondern solche, bei denen durch Einstrahlen des gesamten Bereichs der Protonenresonanzen alle Protonen entkoppelt werden. Dadurch treten im Spektrum für die einzelnen ^{13}C Kerne nur Singulets auf, und die Werte lassen sich gut bestimmen.

Off-Resonance-Methode

Bei dieser Methode stellt man die Entkopplungsfrequenzen im Unterschied zur Rausch-Entkopplung einige hundert Hz außerhalb der zu entkoppelnden Protonenfrequenzen ein. Hierdurch erzielt man einerseits eine Signalverstärkung durch den sogenannte Kern-Overhauser-Effekt und dazu eine teilweise Entkopplung.

Die weitreichenden und vicinalen ^{13}C - ^1H -Kopplungen werden nicht mehr beobachtet. Im Spektrum erscheinen nur noch die direkten C-H-Kopplungen. Man erhält also durch das auftretende Multipllett direkt eine Aussage über die Anzahl der direkt am Kohlenstoff gebundenen Protonen und damit in vielen Fällen wertvolle Hinweise für die Zuordnung der Signale.



^{13}C -NMR-Spektrum des Phenols: a) nicht entkoppelt b) ^1H rauschentkoppelt c) ^1H -Offresonanz entkoppelt

Anhang 10: Sonstiges

Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie-2D-COSY-Spektren

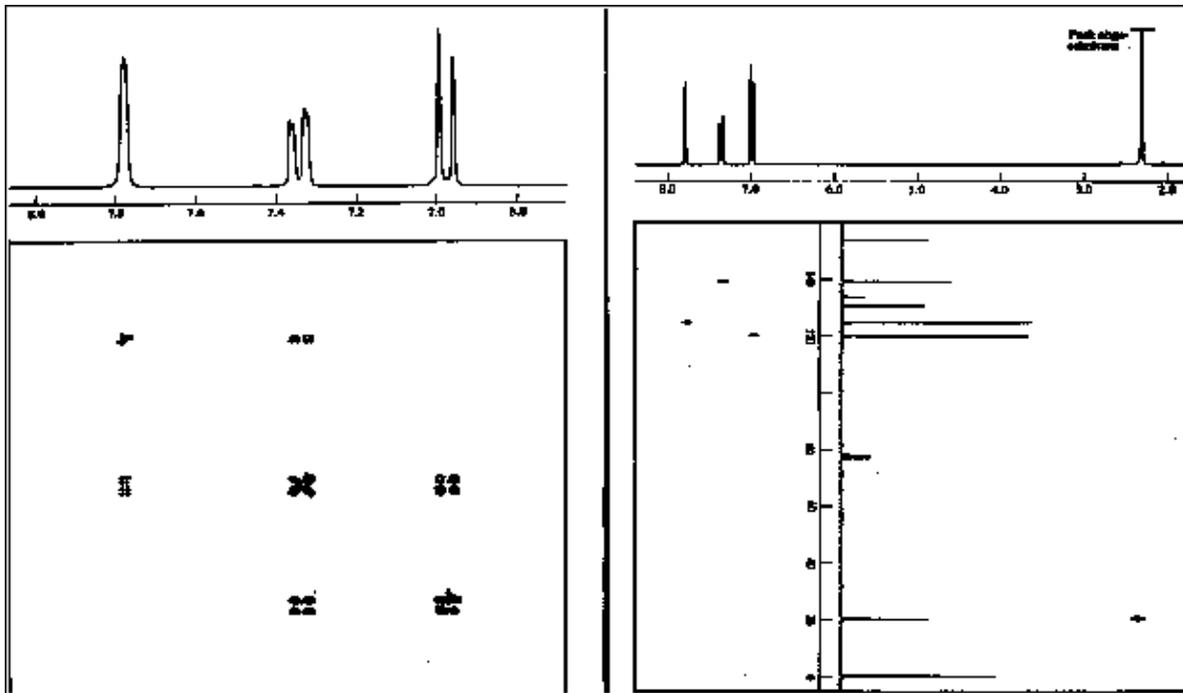
Konventionell erfolgt die Messung des NMR-Spektrums, indem die Intensität gegen die Frequenz aufgetragen wird. Mit Hilfe spezieller Puls-Sequenzen ist es möglich, die Kopplung bzw. deren Informationen in einer Art dritten Dimension auf einer neuen Achse nach hinten aufzutragen. Einen speziellen Fall der mehrdimensionalen Spektroskopie, die Correlated SpektroskopY-Spektren, erkennt man daran, dass die Frequenz in zwei Dimensionen aufgetragen und die Intensität mit "Höhenlinien" aufgetragen ist.

NOE-Differenz-Spektren

Durch den sogenannten Kern-Overhauser-Effekt (Nuclear Overhauser Enhancement) ändern sich bei Doppelresonanzexperimenten die Energien der Übergänge. Dies äußert sich in einer Änderung der Linienintensität. Letztendlich handelt es sich um eine räumliche Wechselwirkung von Atomen, die sich in nächster Umgebung befinden aber nicht miteinander koppeln. Durch Vergleich mit dem Original-Spektrum (Differenzbildung) wird der Effekt noch viel deutlicher.

Korrelation von direktgebundenen ^{13}C - und ^1H -Atomen

Hier lässt man mit Hilfe des Computers auf der einen Achse das ^{13}C - und auf der anderen das ^1H -NMR-Spektrum aufragen und sogenannte Konnektivitäten feststellen. Als Ergebnis erhält man eine Information, die über die Information der chemischen Verschiebung hinausgeht.



Die Abbildungen zeigen die Spektren von 4-Methyl-2-Nitrophenol.

Oben links: ^1H -NMR-Spektrenausschnitt des aromatischen Bereichs und darunter 250 MHz COSY-Spektrum.

Rechts: ^1H -NMR-Spektrum und darunter das Korrelationsspektrum.

Aus Platzgründen wurde das ^{13}C -Spektrum in das Korrelationsspektrum mit eingezeichnet.