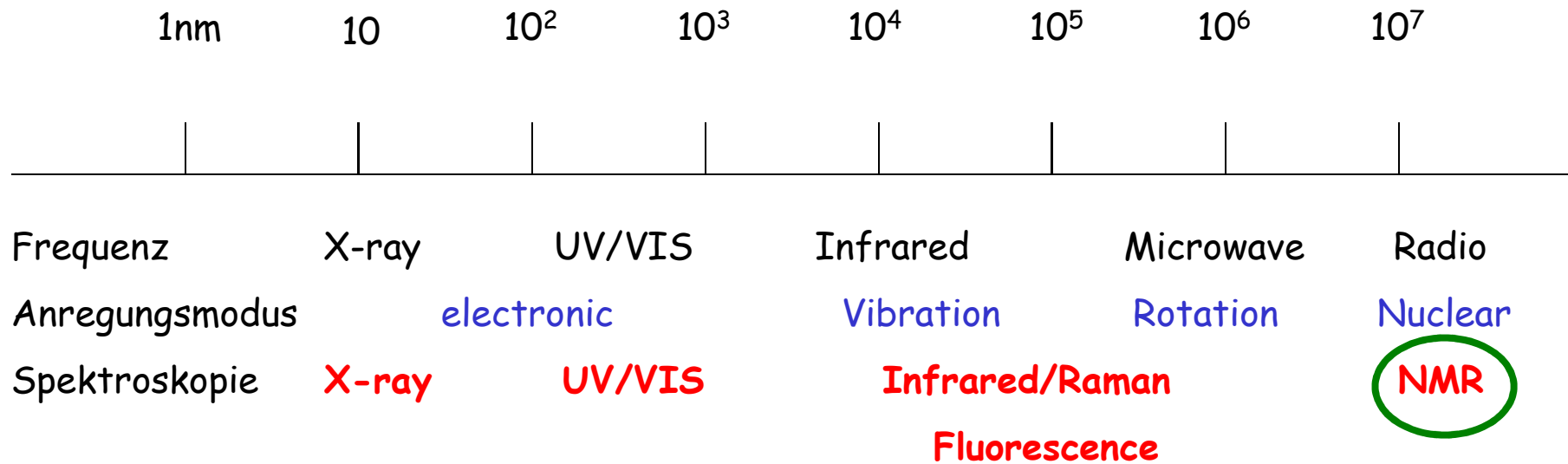


# NMR Spektroskopie



Was ist **N**, **M**, and **R** ?

Properties of the **Nucleus**

*Nuclear spin*

*Nuclear magnetic moments*

The Nucleus in a **Magnetic** Field

*Precession and the Larmor frequency*

*Nuclear Zeeman effect & Boltzmann distribution*

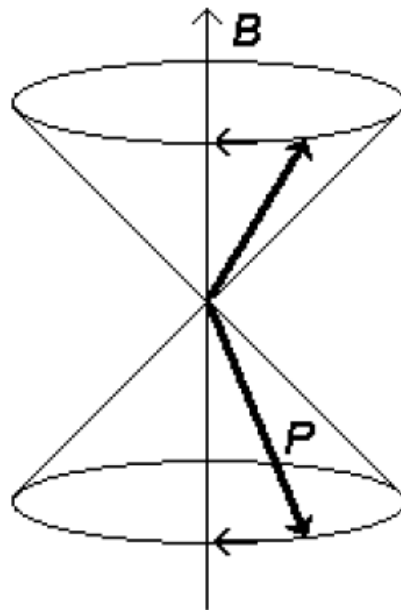
When the Nucleus Meet the right Magnet and radio wave

*Nuclear Magnetic **Resonance***

## ◆ Eigenschaften des Kerns

### Kernspin

- **Kernspin** wird charakterisiert durch die Kernspinquantenzahl **I**, die ein vielfaches von  $\pm\frac{1}{2}$  (oder 0) sein kann.
- Nur Kerne mit  $I \neq 0$  können in Magnetfeldern mit Radiowellen wechselwirken. Die **magnetische Quantenzahl**  $m_I$  kann Werte  $-I, -I+1, \dots, +I$  annehmen (z.B. für  $I=3/2$ ,  $m_I=-3/2, -1/2, 1/2, 3/2$  )



## Magnetische Momente

### Magnetisches Moment $\mu$

$$\mu = \gamma \mathbf{I} (h/2\pi)$$

$\gamma$ : gyromagnetisches Verhältnis (kernspezifisch)

Kerne mit großem  $\gamma$  werden als empfindlich, solche mit kleinem  $\gamma$  als unempfindlich bezeichnet.

$${}^1\text{H}: \quad I=1/2, \gamma = 267.512 \cdot 10^6 \text{ rad T}^{-1}\text{S}^{-1}$$

$${}^{13}\text{C}: \quad I=1/2, \gamma = 67.264 \cdot 10^6$$

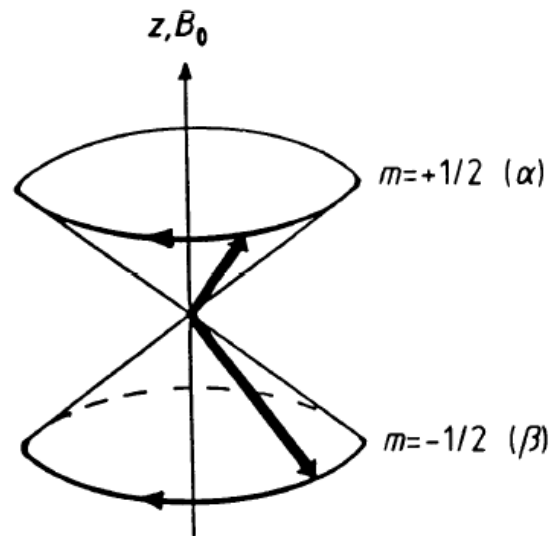
$${}^{15}\text{N}: \quad I=1/2, \gamma = 27.107 \cdot 10^6$$

## ◆ Wechselwirkung des Kerns mit magnetischem Feld

### Larmorfrequenz

- Das magnetische Moment präzidiert mit einer charakteristischen Frequenz, der **Larmorfrequenz  $\omega$**  um das äußere Magnetfeld.  $\omega$  ist eine Funktion von  $\gamma$  und  $B_0$

Die Frequenz mit der die Kerne drehen wird Larmorfrequenz genannt  $\omega = \gamma B_0$

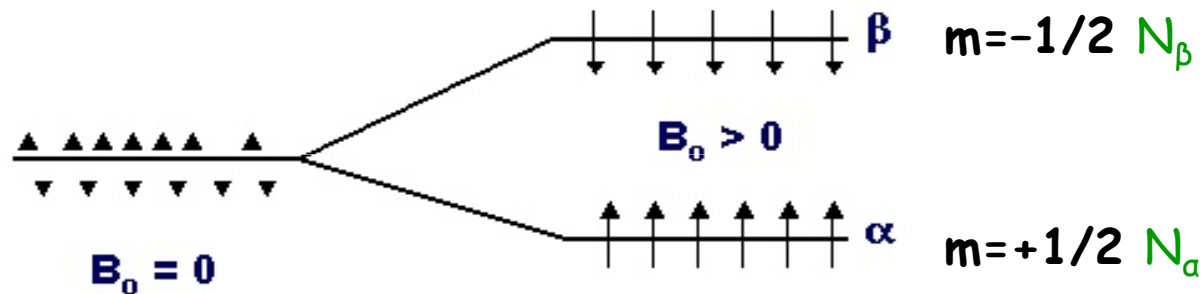


**Zeeman Effekt:** Aufspaltung der Energieniveaus des Kerns in einem äußeren Magnetfeld. Die Energien ( $E_i$ ) dieser Niveaus sind proportional zu  $m_I$  und der Magnetfeldstärke  $B_0$

$$E_I = -\mu \cdot B_0 = -m_I B_0 \gamma (h/2\pi)$$

Für  $I=1/2$ :

$$\Delta E = E_{-1/2} - E_{+1/2} = B_0 \gamma (h/2\pi)$$



**The Zeemannaufspaltung ist proportional zur Magnetfeldstärke**

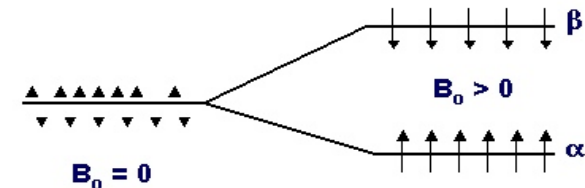
Besetzung der Energiezustände:

Die energieärmere parallele Zustand ( $m=+1/2$ ) ist geringfügig stärker besetzt als der energiereichere Zustand ( $m=-1/2$ )

## Boltzmannverteilung

„Besetzung“ der Energieniveaus im Grundzustand:

$$N_{\alpha}/N_{\beta} = e^{-\Delta E/kT}$$



➤  $\Delta E$  bei  $^1\text{H}$  (400 MHz ( $B_0 = 9.5 \text{ T}$ ) =  $3.8 \times 10^{-5} \text{ Kcal/mol}$

➤  $N_{\alpha}/N_{\beta} = 1.000064$

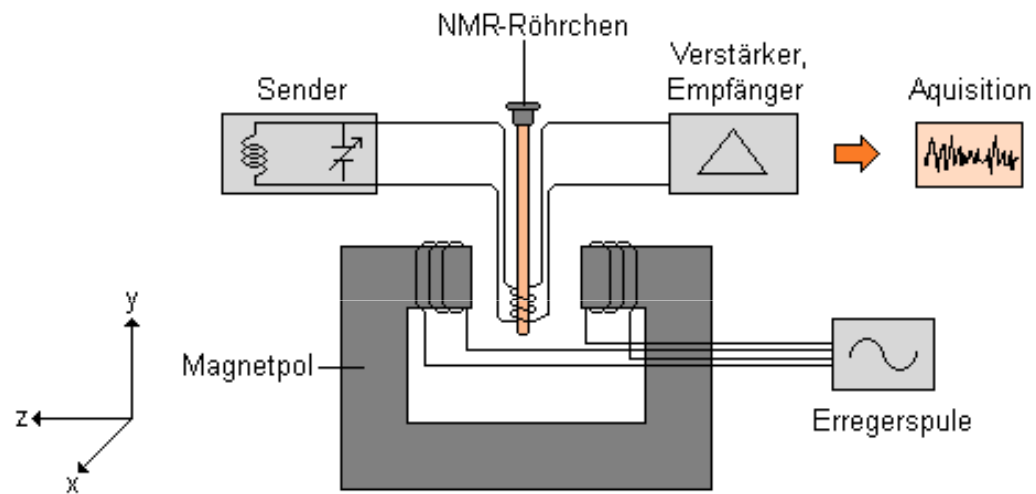
➤ sehr kleiner Populationsunterschied

➤ NMR ist unempfindlicher als andere Spektroskopiemethoden.

Änderungen erfolgen bei der NMR-Spektroskopie in einem winzigen Umfang

➤ Unterschied ausdrückbar in **parts per million (ppm)**.

# NMR-Spektrometer

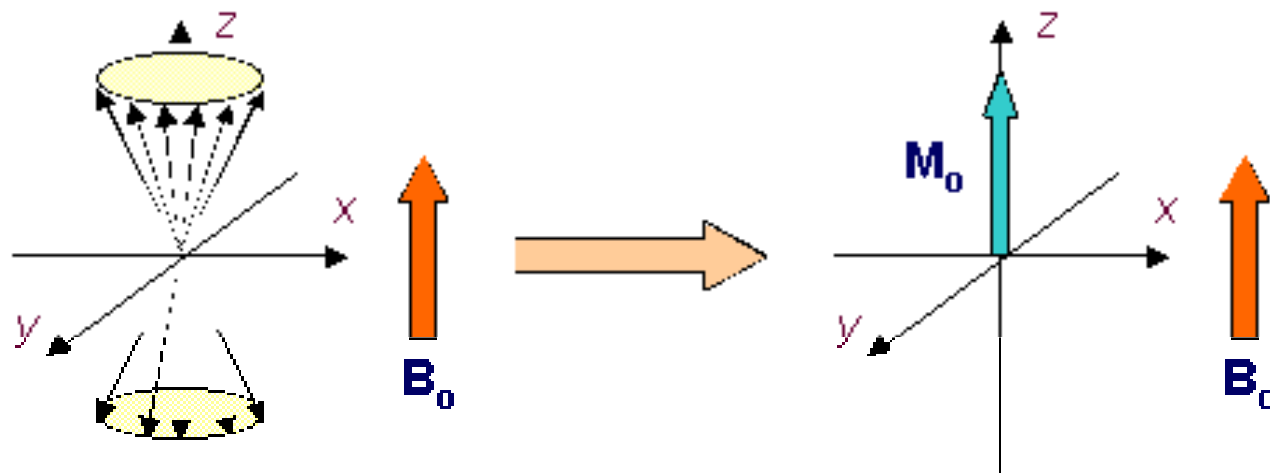


**$B_0$ : äußeres, starkes Magnetfeld**

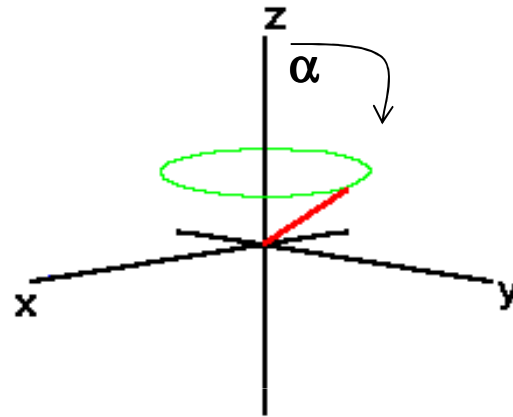
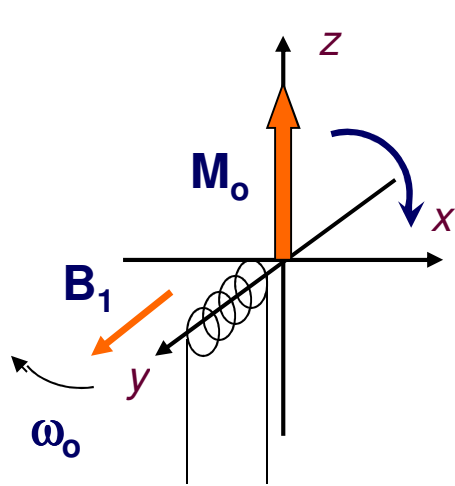
**$B_1$ : Störmagnetfeld (orthogonal)**



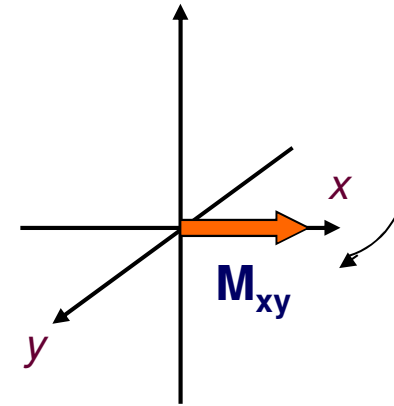
## Vor der Messung (Ruhezustand)



# Meßvorgang - Anregung

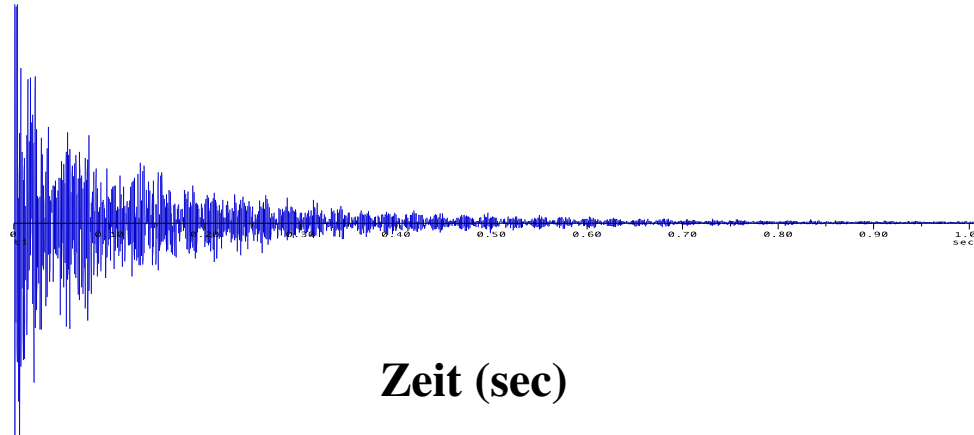


Puls um Winkel  $\alpha$

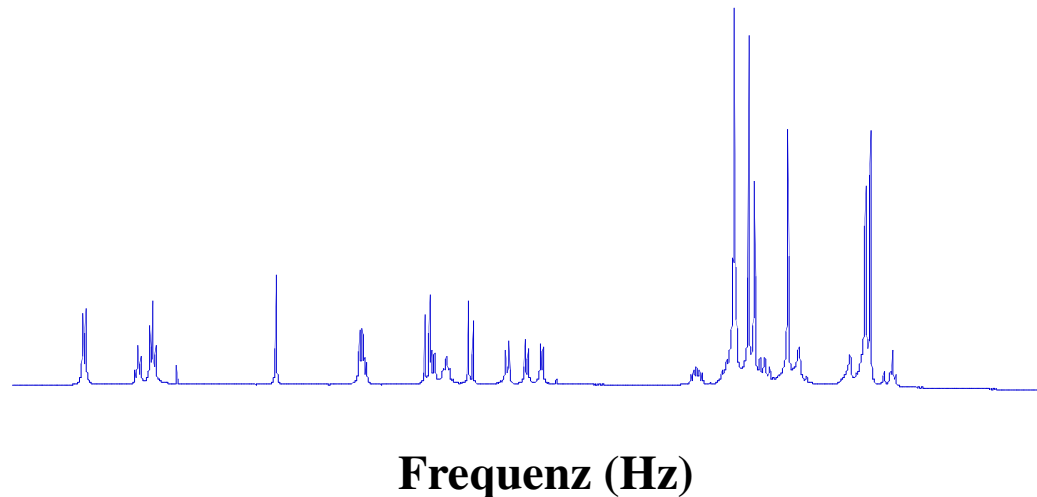


90° Puls

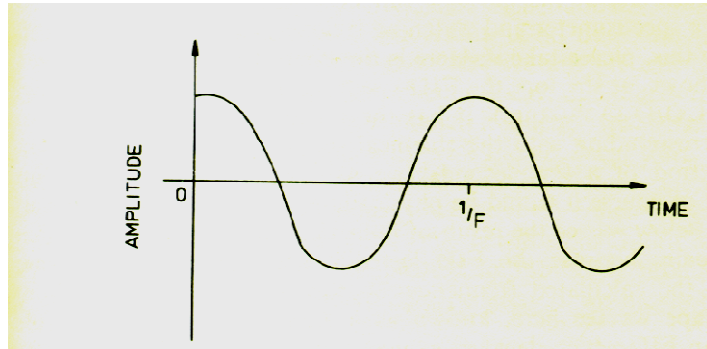
•**FID: Überlagerung der gedämpften Schwingungen aller in der Probe vorhandenen Kerne im Meßbereich.**



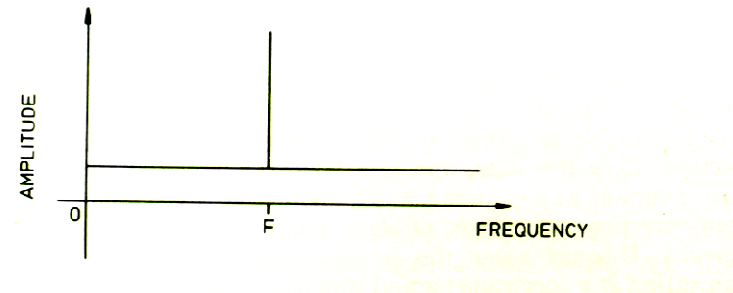
•**Fouriertransformation** in der Frequenzdomäne liefert für jeden Kern ein Signal (chemische Verschiebung).



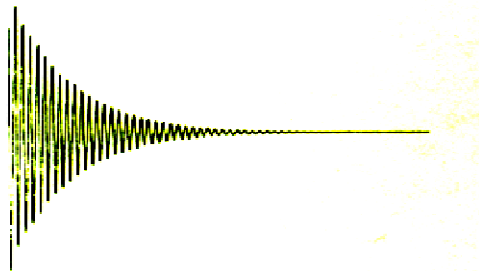
# Fouriertransformation (FT)



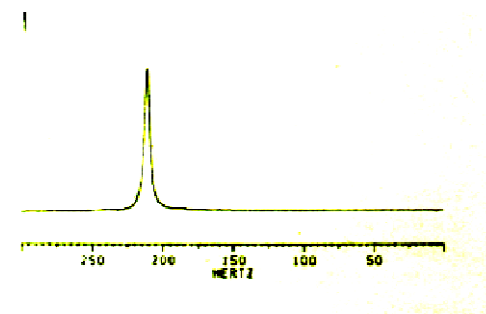
FT  
→



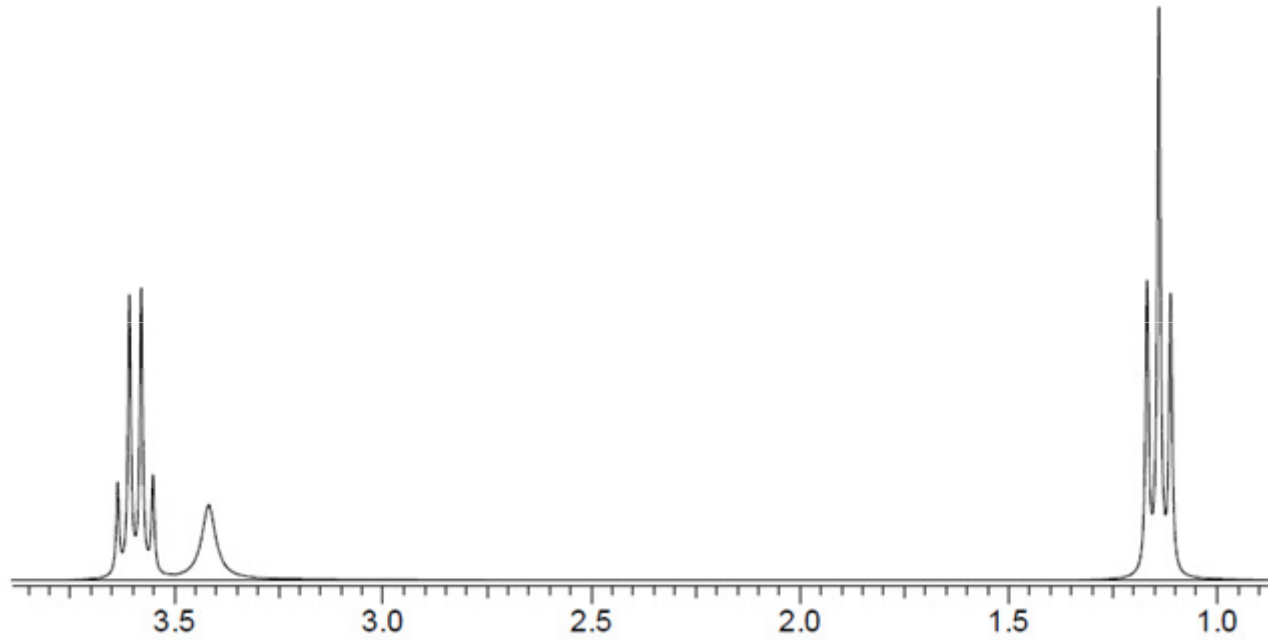
$$f(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) [\cos(\omega t) - i \sin(\omega t)] dt$$



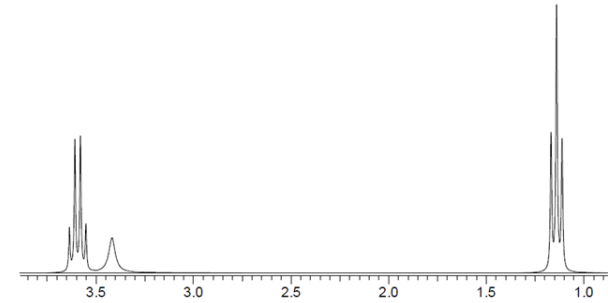
FT  
→



# $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum



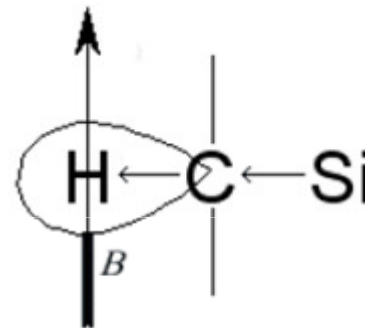
# Chemische Verschiebung



Elektronenhülle schirmt den Kern ab und wechselwirkt mit dem Magnetfeld.

## Induktiver Effekt:

+ I-Effekt des Si-Atoms erhöht die Elektronendichte am Wasserstoffkern

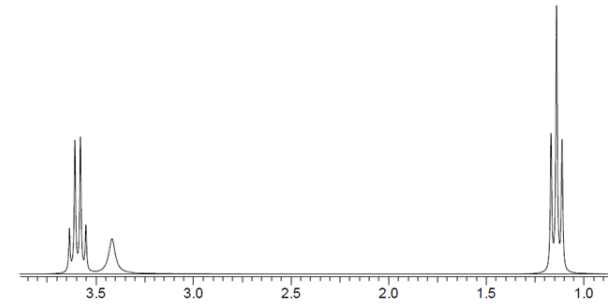


Folglich ist der Wasserstoffkern stärker abgeschirmt

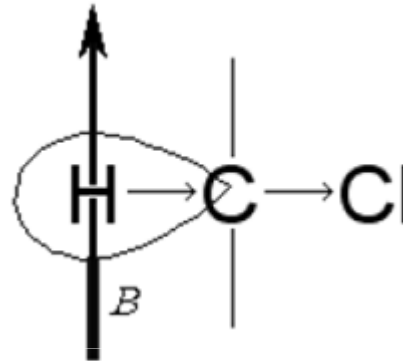
⇒ Ein höheres Feld wird benötigt

um den Kern in Resonanz zu bringen

# Chemische Verschiebung



-I-Effekt des Cl-Atoms erniedrigt die Elektronendichte am Wasserstoffkern



Folglich ist der Wasserstoffkern weniger abgeschirmt

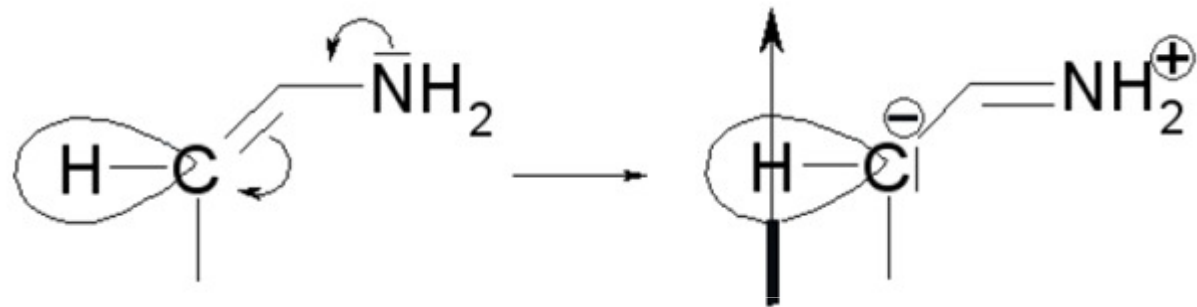
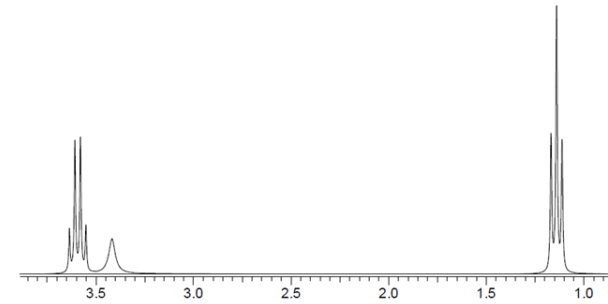
⇒ Ein niedrigeres Feld wird benötigt

um den Kern in Resonanz zu bringen

# Chemische Verschiebung

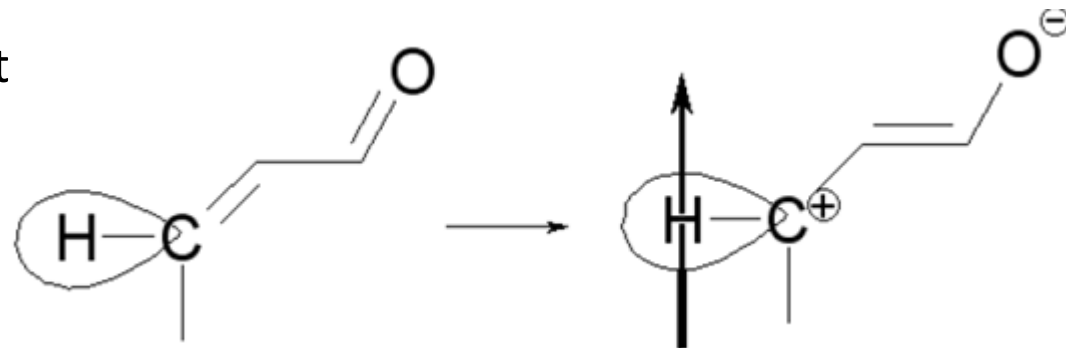
Mesomerer Effekt

⇒ gleicher Einfluss wie +I-Effekt



Erhöhung der Abschirmung am Beispiel des +M-Effekts im Enamin

⇒ gleicher Einfluss wie -I-Effekt

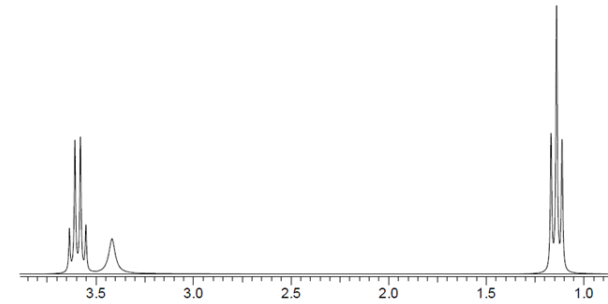


Erniedrigung der  
Abschirmung am  $\beta$ -C-Atom  
einer  $\alpha, \beta$ -ungesättigten  
Carbonylverbindung  
(- M-Effekt)

Ähnliche Überlegungen bei Ladungen



# Chemische Verschiebung



Zusammenfassung:

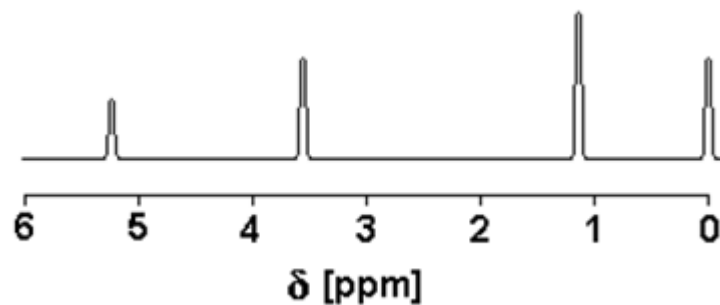
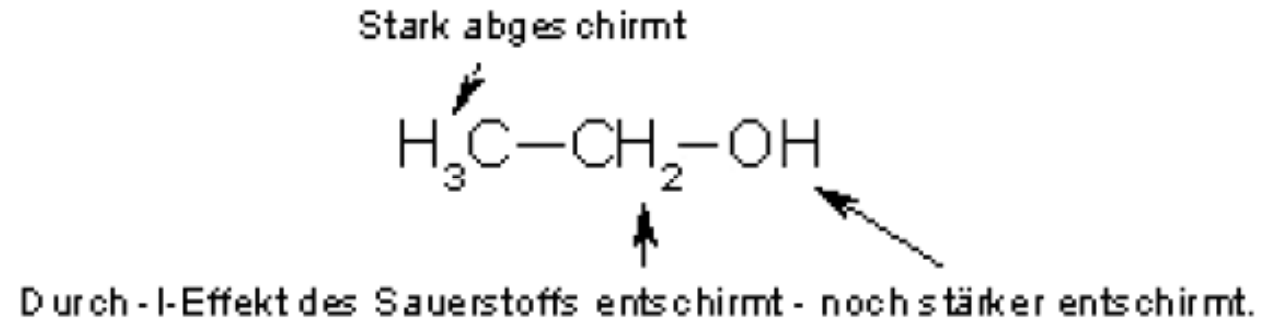
**Abschirmung:** Eine durch die beschriebenen Effekte dichtere Elektronenhülle schirmt die Atomkerne stärker vom Magnetfeld ab. Zur Resonanz dieser Kerne muss diese Abschirmung kompensiert werden. Es ist also ein hohes Feld notwendig.

**Entschirmung:** Die Elektronenhülle ist weniger dicht, die Abschirmung also weniger stark. Es reicht ein niedrigeres Feld.

# $^1\text{H}$ -NMR-Spektren

- Auswertbare Spektren nur wenn die zu vermessende Probe absolut **homogen ist – ohne ungelöste Rückstände**
- Als Standard-Referenzsubstanz wird  $\text{SiMe}_4$  (hohes Feld) verwendet

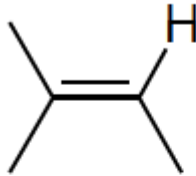
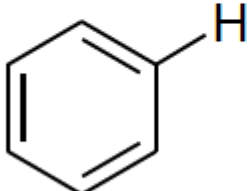
Beispiel  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$



Erwartetes Spektrum von Ethanol

**Kleine Zahlen bedeuten  
hohes Feld, große Zahlen  
tiefes Feld**

## Ausgewählte chemische Verschiebungen

Molekülfragment	$\delta$ [ppm]
- CH <sub>3</sub>	0,9
- CH <sub>2</sub> -	1,2
- CH- 	1,5
- O - CH <sub>2</sub> - R	3,5
- CO - O - CH <sub>2</sub> - R	4
- CO - CH <sub>2</sub> - R	2 - 3
- CHO	10
	5-6
	6 - 8
-OH, -NH-	1 - 16

# Spin-Spin-Kopplung

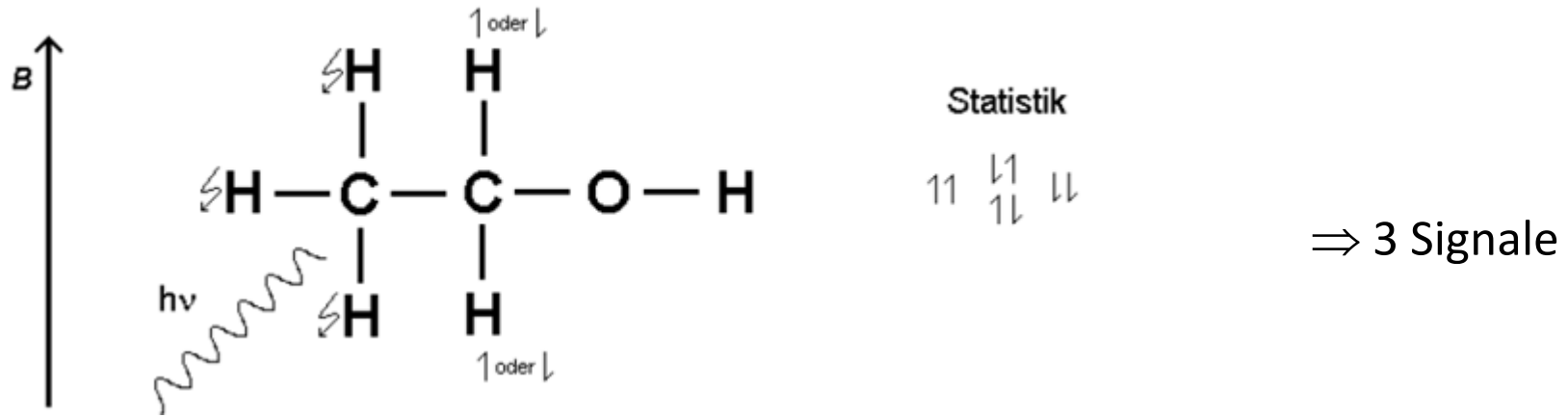
Kernspin löst einen entgegengesetzt gerichteten Spin der ihn umgebenden Elektronen aus. Die Information wird im Molekül weitergeleitet

z. B. Ethanol:

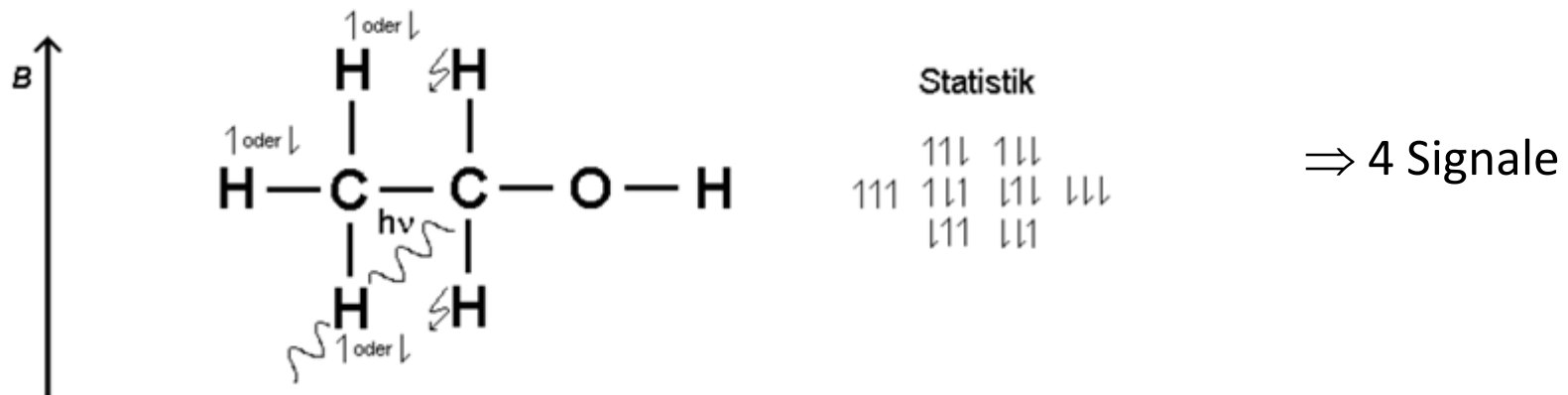
H-Atome der Methylgruppe sind chemisch äquivalent

Zusätzlich zum äußeren Magnetfeld induzieren die benachbarte  $-CH_2$ -Gruppe induzierte Zusatzfelder

# Spin-Spin-Kopplung

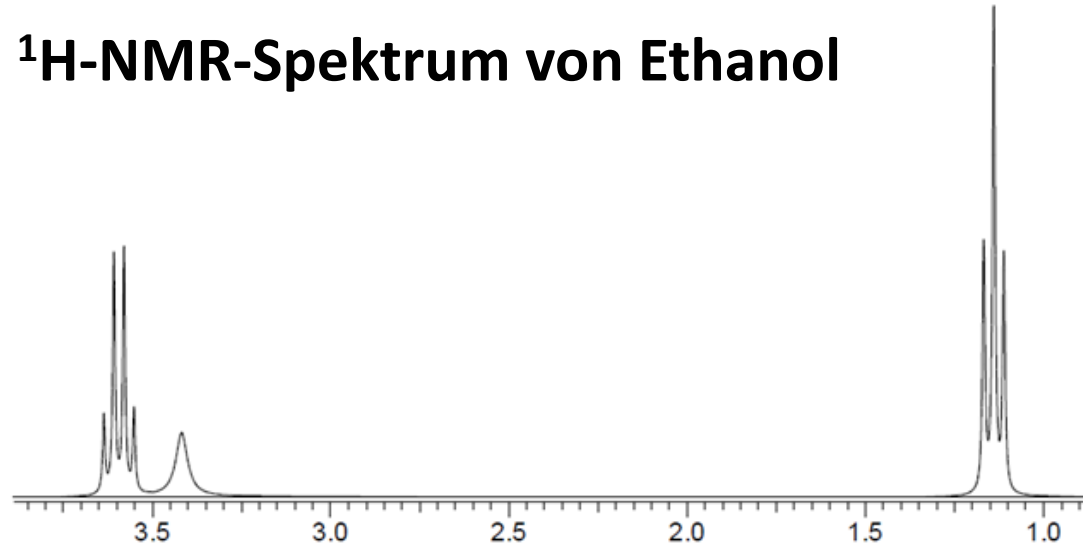


Kopplung für die Methylgruppe des Ethanols



Kopplung für die Methylengruppe des Ethanols

## $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Ethanol



- Bei Spektren 1. Ordnung sind Kopplungen chemischer Äquivalenter nicht sichtbar
- 3 Signale für  $\text{CH}_3$ -Gruppe und 4 Signale für  $-\text{CH}_2-$ -Gruppe. Die berechneten statistischen Verteilungen spiegeln sich in den Intensitäten wieder:
- $\text{CH}_3$ -: 1:2:1 (Triplett) und  $-\text{CH}_2-$  : 1:3:3:1 (Quartett)
- Als chemische Verschiebungen werden die Signalmitten angegeben:  
Triplett- 1.14, Quartett- 3.59 und OH-Signal 3.42 ppm

# Spin-Spin-Kopplung - Multiplizität

Multiplizität =  $n+1$  ( $n$ =Anzahl der koppelnden Kerne)

Statistik  
 $\begin{array}{cccc} & 1\downarrow & 1\downarrow & \\ 111 & 1\downarrow & 1\downarrow & 1\downarrow \\ & 1\downarrow & 1\downarrow & \end{array}$   $\Rightarrow$  Quartett , Intensitäten 1:3:3:1

n	Aufspaltung	Nomenklatur	Abkürzung	Intensitätsverteilung (Pascalsches Dreieck)
0	1	Singulett	s	1
1	2	Dublett	d	1 1
2	3	Triplet	t	1 2 1
3	4	Quartett	q	1 3 3 1
4	5	Quintett	quint	1 4 6 4 1
5	6	Sextett	sext	1 5 10 10 5 1
6	7	Septett	sept	1 6 15 20 15 6 1
7	8	Oktett	oct	1 7 21 35 35 21 7 1
8	9	Nonett	non	1 8 28 56 70 56 28 8 1
9	10	Dezett	dez	1 9 36 84 126 126 84 36 9 1

Spin-Spin-Kopplung in Abhängigkeit von der Anzahl benachbarter Wasserstoffatome

# Wasserstoffkern der OH-Gruppe

## Kopplung?

- NMR-Spektroskopie ist eine langsame Messmethode.
- Bedingt durch Wasserstoffbrückenbildung tauschen OH-Wasserstoffe benachbarter Moleküle untereinander aus.
- Keine Kopplung mit austauschbaren Kernen

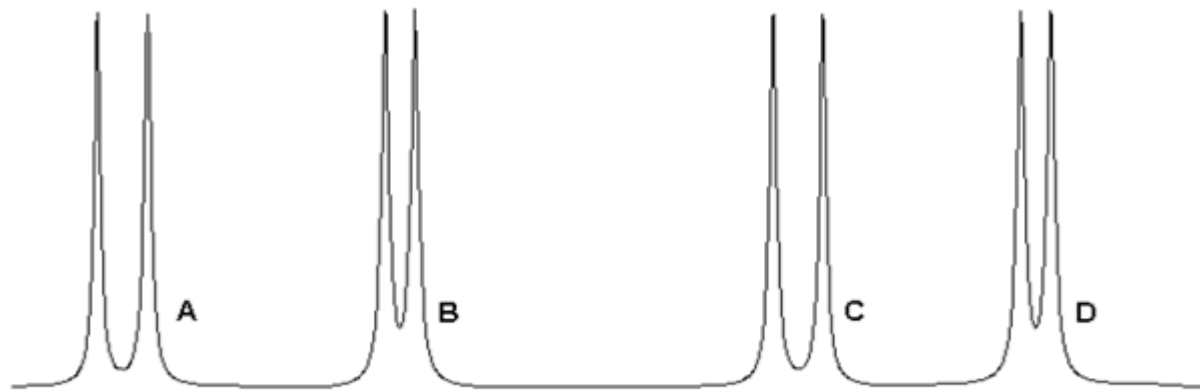
## Signalbreite?

- OH-Wasserstoffe befinden sich aufgrund der Wasserstoffbrückenbindungen in unterschiedlichen chemischen Umgebungen



# Kopplungskonstanten

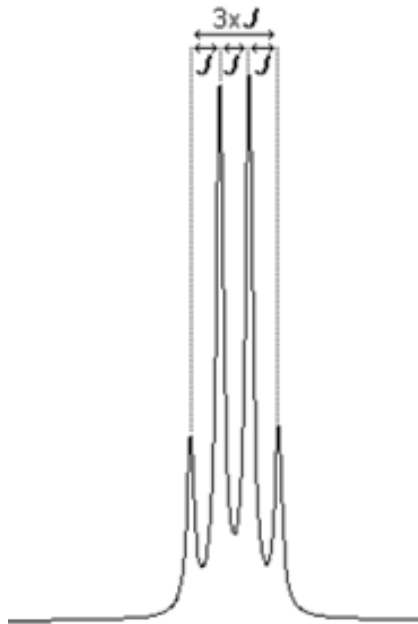
- Der Spin der Wasserstoffkerne ist nicht von Messparametern abhängig
- Aufspaltungen von Kopplungen - Kopplungskonstanten  $J$  - werden in Herz (Hz) gemessen)
- Bandenabstand eines Signals ist bei einer Kopplung immer gleich (Quintett besteht aus fünf Signalen mit exakt gleichen Abständen)
- Kopplungskonstanten gelten immer für beide Kerne - für beide Signale gleiche Kopplungskonstante



**A koppelt mit C**  
**B koppelt mit D**

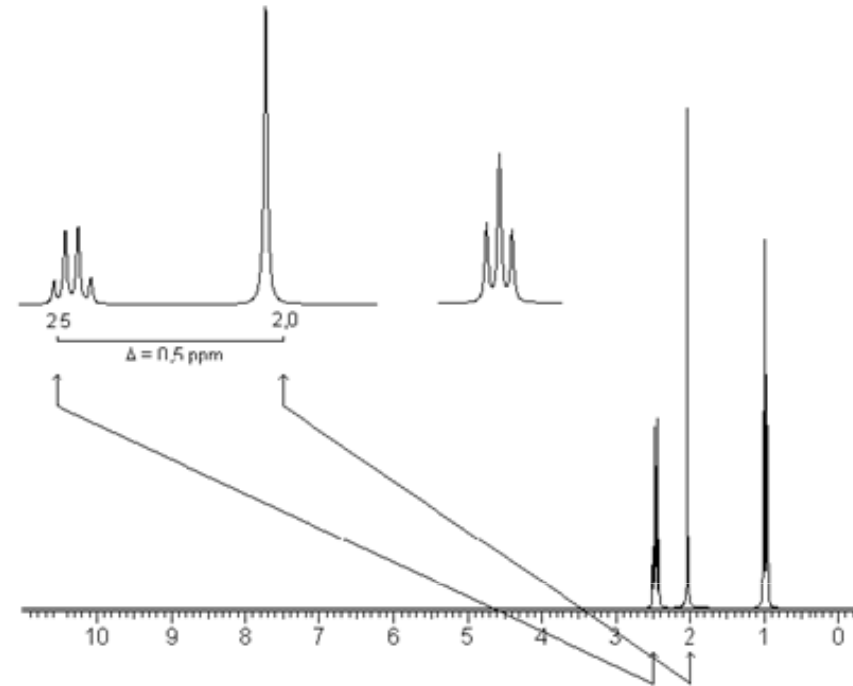
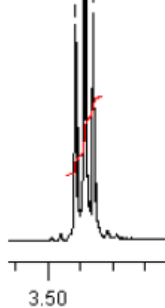
**Doublets mit unterschiedlichen Kopplungskonstanten**

# Ablezen von Kopplungskonstanten



3,4141  
3,3868  
3,3595

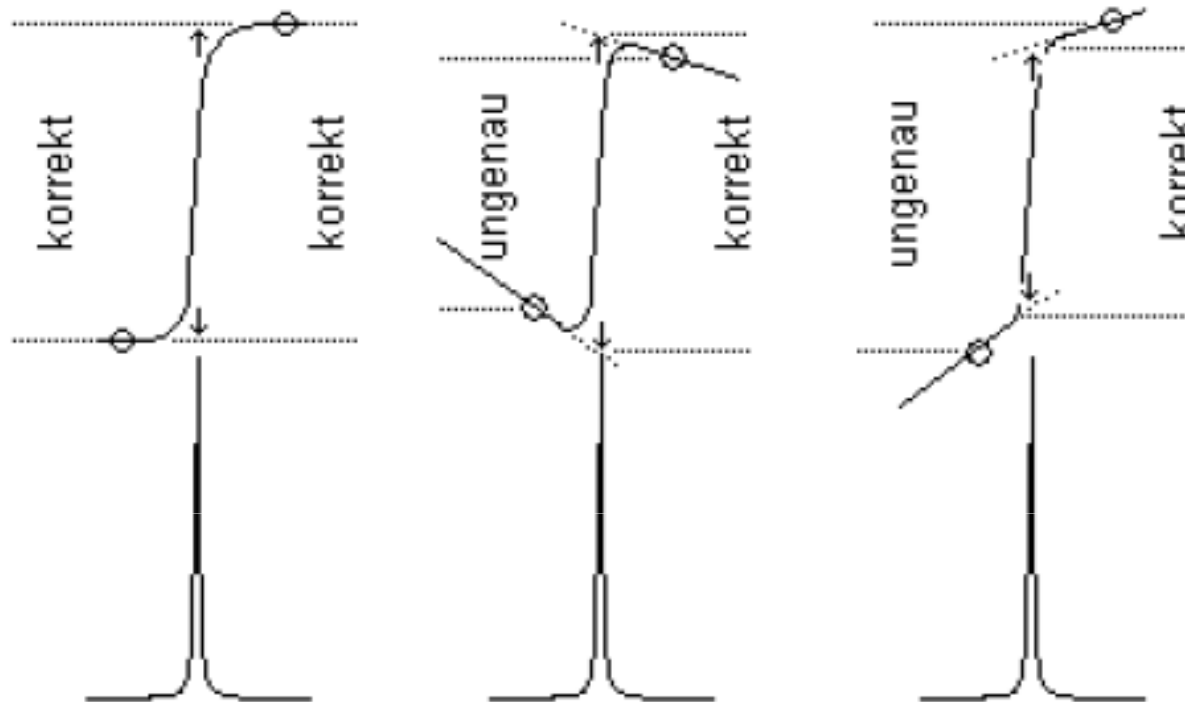
ppm x Betriebsfrequenz = Hz



<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Butanon

3,4141	3,3868	⇒	0,0273 x 250 = 6,8 Hz
<u>- 3,3868</u>	<u>- 3,3595</u>		
0,0273	0,0273		

## Integral



Ablezen von Integralen

Die Peakfläche eines Signals ist proportional zur Anzahl der Wasserstoffkerne, die dieses Signal hervorrufen