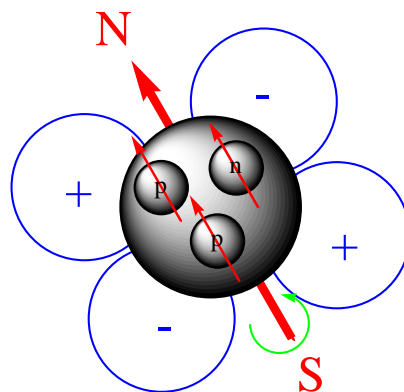


Grundlagen der NMR-Spektroskopie

Prof. Klaus Ruhland



Versuchsbetreuer: Petra Meixner

1. Einleitung

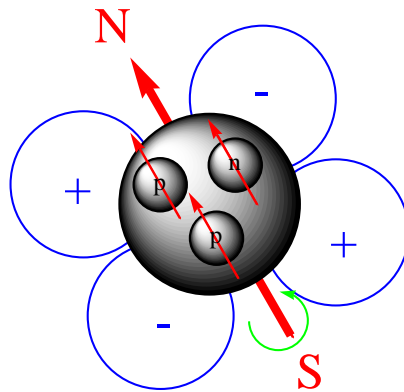
Die Kernspinresonanz-Spektroskopie (NMR-Spektroskopie) ist eine der wichtigsten chemischen Charakterisierungsmethoden besonders für lösliche niedermolekulare Materialien.

History

1940's	first evidence for NMR signals (1945)
1950's	explanation of the influence on the chemical environment on the shift of NMR signals
1952	Noble prize for Bloch/Purcell for developing NMR spectroscopy
1960's	improvement of sensitivity by multiple measurements and Fourier-Transformation evaluation
1970's	improvement of resolution by application of superconducting magnets yielding in higher field strengths
1980's	development of multidimensional methods
1990's	development of pulsed field gradient methods
1991	Noble prize for R. Ernst for high-resolution NMR
2000's	Coupling of NMR with chromatographic methods development of even higher fields of the magnets

Als detektierbare Sonde des Materials dient hierbei der magnetische Dipol/Multipol der Atomkerne, über dessen Ursache und Existenz wir uns zunächst Gedanken machen wollen.

Atomkerne bestehen bekanntlich aus Protonen und Neutronen, von denen man sich modellmäßig vorstellen kann, dass sie sich, zusammengehalten durch ihre kurz reichweitige aber sehr starke Wechselwirkung untereinander, dort bewegen und insbesondere (gequantelt) sich um sich selbst drehen. Die beschleunigte Bewegung von Ladung erzeugt immer ein Magnetfeld (Maxwell-Gleichungen), so dass es nicht verwunderlich ist, dass positiv geladene Protonen, wenn sie sich um sich selbst drehen (Richtungsänderungen sind auch Beschleunigungen!) ein Kernmagnetfeld erzeugen. Tatsächlich tragen aber beide Nukleonen (Protonen und Neutronen) zu diesem Magnetfeld bei, das wir detektieren wollen, was bei den neutralen Neutronen erst einmal seltsam erscheinen mag, wird hier doch offensichtlich bei der Eigenrotation keine Ladung bewegt.



Um dies besser zu verstehen, müssen wir noch eine Auflösungsstufe tiefer gehen und uns ansehen, wie Protonen und insbesondere Neutronen selbst weiter aufgebaut sind. Diese bestehen nämlich jeweils aus 3 Quarks (Protonen: up/up/down; Neutronen: up/down/down). Die up-Quarks besitzen eine Ladung von $+\frac{2}{3}$ und einen Spin von $\frac{1}{2}$. Die down-Quarks besitzen eine Ladung von $-\frac{1}{3}$ und ebenfalls einen Spin von $\frac{1}{2}$. Stellt man sich vereinfacht vor, dass die Spins von u und d jeweils entgegengesetzt gerichtet wirken, wird man auf dieser Basis für ein Proton (uud) die Ladung +1 und den Spin $\frac{1}{2}$ vorhersagen. Für das Neutron (udd) würde man die Ladung 0 und erneut den Spin von $\frac{1}{2}$ erwarten. Beides entspricht den experimentellen Tatsachen. Nun können wir aber zumindest besser verstehen, dass auch ein Neutron durch Eigenrotation zum Kernmagnetfeld beiträgt, da die drei Ladungsträger udd als ungleichmäßig verteilt vorgestellt werden können, so dass sich bei der Eigenrotation eines Neutrons mit Spin $\frac{1}{2}$, wenn schon keine getrennte Ladung, dann doch ein elektrischer Dipol beschleunigt bewegt.

Teilchen	Ladung	Spin	Magnetisches Moment (relativ)	Gyromagnetische Konstante γ $10^{-7} \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Proton	+1	$\frac{1}{2}$	+1.6	26.8
Neutron	0	$\frac{1}{2}$	-1	-18.3
Elektron	-1	$\frac{1}{2}$	-1060	-17608

Die obere Tabelle vergleicht die für uns entscheidenden Eigenschaften der drei „Elementarteilchen“, aus denen Materie zusammengesetzt ist. Wir erkennen, daß das magnetische Moment von Neutronen und Protonen in etwa gleich groß und entgegengesetzt

ist, wohingegen das des Elektrons um den Faktor 1000 größer ist. Die ebenfalls aufgeführte gyromagnetische Konstante γ wird uns später noch interessieren und dort näher erklärt.

Es wird uns kaum gelingen, Materialien untersuchen zu können, die nur Kerne enthalten. Wir werden immer die Elektronen als neutralisierenden Kitt mitschleppen müssen. Und die zeigen offensichtlich bezüglich der magnetischen Eigenschaft, die wir für die Charakterisierung der Materialien verwenden wollen einen viel dominanteren Einfluss. In diamagnetischen Materialien allerdings löschen sich die magnetischen Beiträge der Elektronen aus, da Elektronen mit jeweils entgegengesetzten Spin in gleicher Menge in der Probe enthalten sind, so dass wir in solchen Proben wirklich nur das (deutlich kleinere) magnetische Verhalten der Kerne beobachten können. Dies bedeutet aber gleichzeitig, dass wir Komplikationen für die Messung von paramagnetischen Proben erwarten müssen, was auch der Fall ist.

Für die wichtigsten Fälle können wir also die Elektronenhülle (zunächst einmal) ignorieren (sie wird später noch einmal über einen Sekundäreffekt wichtig, aber eben nicht durch ihren Spin) und uns vollständig dem Kern zuwenden. Im Allgemeinen werden dort mehrere Protonen und Neutronen gemeinsam sein. Wie wird sich das dann auf das resultierende magnetische Kernmoment auswirken?

Wir wollen drei Fälle unterscheiden:

1. Sowohl die Protonenanzahl als auch die Neutronenanzahl ist gerade

In diesem Fall löschen sich die entgegengesetzt gerichteten Spins von je zwei Neutronen und je zwei Protonen aus (Fermionen \Rightarrow Pauli-Prinzip). Der Gesamt-Kernspin I ist null, und es gibt keinen resultierenden magnetischen Dipol/Multipol. Dies ist z. B. für ^{12}C der Fall. Kerne, für die diese Konstellation zutrifft, werden als magische Kerne bezeichnet. Für die NMR-Spektroskopie sind sie inaktiv und damit unbrauchbar.

2. Entweder die Anzahl der Protonen oder die Anzahl der Neutronen ist ungerade

In diesem Fall löschen sich die Spins einer Teilchenart aus, während für die andere Teilchenart mit ungerader Anzahl zumindest ein Spin unkompensiert bleibt. Die Wechselwirkung mit den übrigen vorhandenen Spins beeinflusst allerdings den Gesamtkernspin. Zumindest kann zuversichtlich vorhergesagt werden, dass diese Kerne dann einen halbzahligen resultierenden Kernspin I besitzen. Bleibt genau ein Spin unkompensiert, ist der Kernspin $I=1/2$. Kerne dieser Art sind für die NMR-Spektroskopie besonders attraktiv, weil sie kein elektrisches Quadrupolmoment besitzen, nur ein magnetisches Dipolmoment (bitte einfach nur als gegeben hinnehmen). Viele für organische Materialien wichtige Kerne,

insbesondere ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P gehören in diese Gruppe. Nicht zuletzt deswegen hat die NMR-Spektroskopie die Wichtigkeit erlangt, die sie heute für Chemiker besitzt.

3. Sowohl die Anzahl an Protonen als auch die Anzahl an Neutronen ist ungerade

Diese Konstellation führt zu ganzzahligen Gesamtkernspins I größer als null. Diese haben dann zwangsläufig immer ein elektrisches Quadrupolmoment (notwendige und hinreichende Bedingung $I > 1/2$), was die Signaldetektion erschwert (werden wir vielleicht weiter unten noch klären).

2. Kerne mit Kernspin $I=1/2$

Wir wollen uns zunächst sehr für Kerne mit $I=1/2$ interessieren, da diese besonders interessant für die NMR-Spektroskopie sind. Das folgende Periodensystem zeigt, um welche Kerne/Isotope es sich handelt (einige der Elemente haben mehrere Isotope mit $I=1/2$. Im Periodensystem ist nur dasjenige mit der größten natürlichen Häufigkeit aufgezeigt).

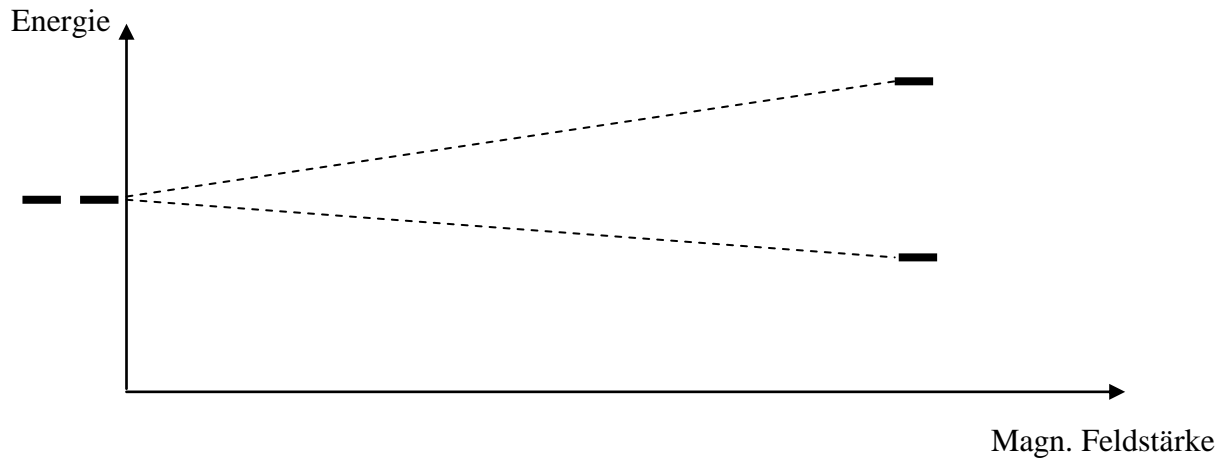
Die Zahl unter den Elementensymbolen gibt die natürliche Häufigkeit des Isotops mit $I=1/2$ in % an

Group	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
Period	Die Zahl unter den Elementensymbolen gibt die natürliche Häufigkeit des Isotops mit $I=1/2$ in % an																		
1	1 H 100																		2 He -
2	3 Li -	4 Be -												5 B -	6 C 1.1	7 N 0.3	8 O -	9 F 100	10 Ne -
3	11 Na -	12 Mg -												13 Al -	14 Si 4.7	15 P 100	16 S -	17 Cl -	18 Ar -
4	19 K -	20 Ca -	21 Sc -	22 Ti -	23 V -	24 Cr -	25 Mn -	26 Fe 2.2	27 Co -	28 Ni -	29 Cu -	30 Zn -	31 Ga -	32 Ge -	33 As -	34 Se -	35 Br -	36 Kr -	
5	37 Rb -	38 Sr -	39 Y 100	40 Zr -	41 Nb -	42 Mo -	43 Tc -	44 Ru -	45 Rh 100	46 Pd -	47 Ag 51.8	48 Cd 12.8	49 In -	50 Sn 8.6	51 Sb -	52 Te 7.0	53 I -	54 Xe 26.4	
6	55 Cs -	56 Ba -	* 71 Lu -	72 Hf -	73 Ta -	74 W 14.4	75 Re -	76 Os 1.6	77 Ir -	78 Pt 33.8	79 Au -	80 Hg -	81 Tl 70.5	82 Pb 22.6	83 Bi -	84 Po -	85 At -	86 Rn -	
7	87 Fr -	88 Ra -	* 103 Lr -	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Uub -	113 Uut -	114 Uuq -	115 Uup -	116 Uuh -	117 Uus -	118 Uuo -	
* Lanthanoids			* 57 La -	58 Ce -	59 Pr -	60 Nd -	61 Pm -	62 Sm -	63 Eu -	64 Gd -	65 Tb -	66 Dy -	67 Ho -	68 Er -	69 Tm 100	70 Yb 14.3			
** Actinoids			* 89 Ac -	90 Th -	91 Pa -	92 U -	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -			

Was geschieht, wenn man einen solchen Kern einem äußeren homogenen Magnetfeld aussetzt?

Für einen Kern mit Kernspin $I=1/2$ gibt es nur zwei erlaubte gequantelte Zustände $\pm 1/2$ (im Allgemeinen: Anzahl der erlaubten Zustände = $2I + 1$). Ohne äußeres Magnetfeld sind diese

beiden Zustände entartet, aber je stärker das äußere Magnetfeld wird, desto deutlicher wird die Entartung aufgehoben und ein Energieunterschied proportional zum äußeren Magnetfeld entsteht zwischen den beiden Zuständen.



Wie stark die Energieaufspaltung zwischen den beiden Zuständen proportional auf das äußere Magnetfeld anspricht, hängt von der Proportionalitätskonstante γ ab, die für jedes Isotop experimentell bestimmt werden muss:

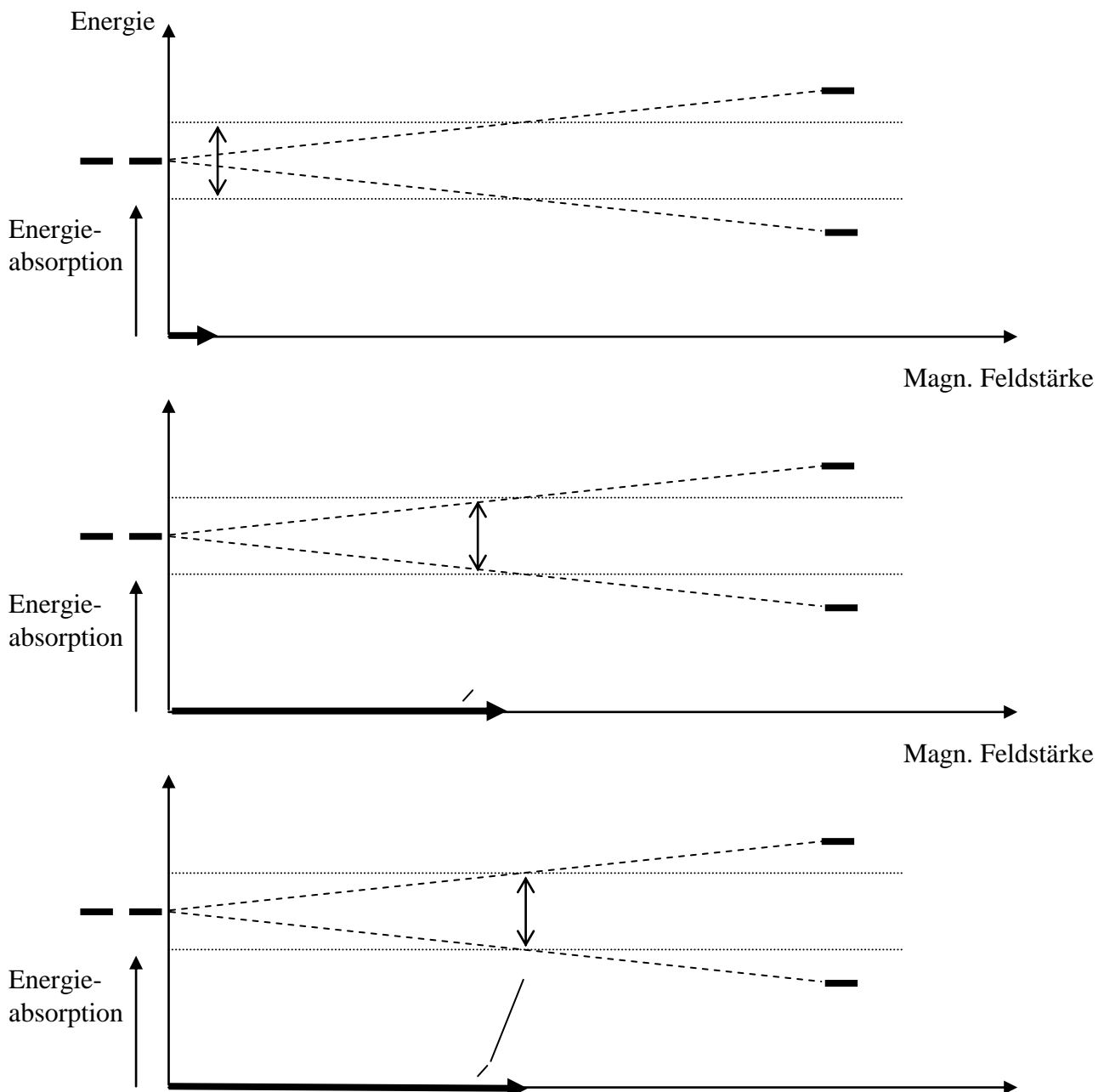
$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 = h \nu$$

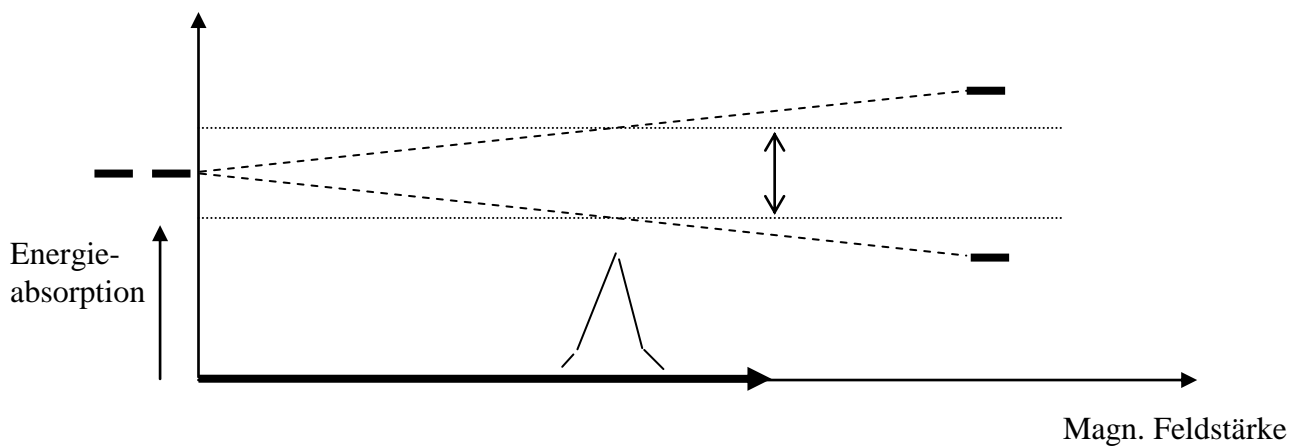
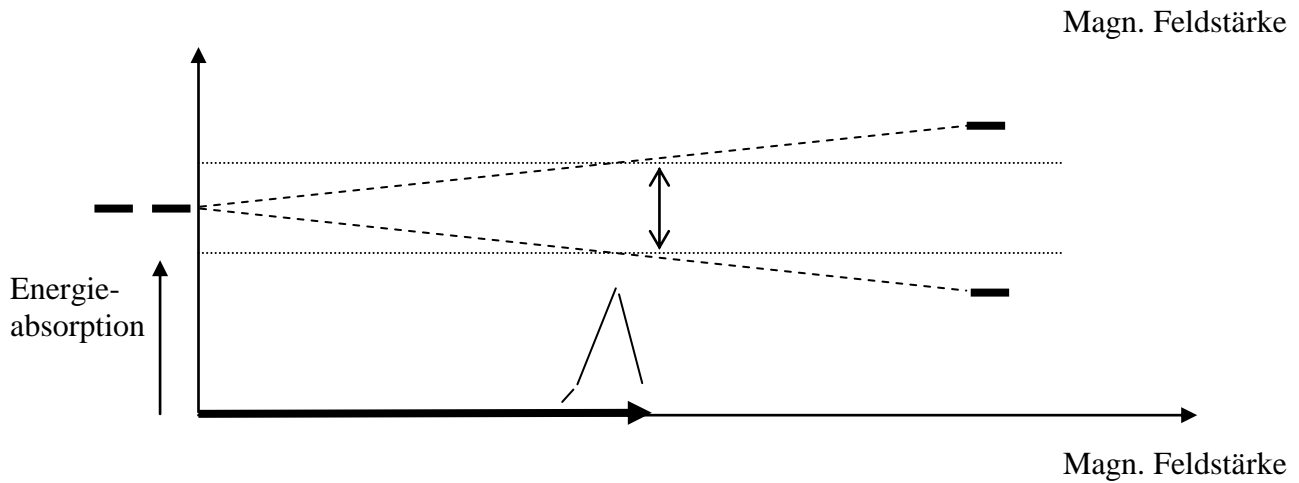
Diese Proportionalitätskonstante ist die vorher schon erwähnte gyromagnetische Konstante. Je größer sie ist desto empfindlicher ist das Isotop für die NMR-spektroskopische Untersuchung.

Isotop	Spin I	Natürliches Vorkommen c/%	Magnetisches Moment μ/μ_N	Magnetogyrisches Verhältnis $\gamma/10^7 \text{ rad T}^{-1}\text{s}^{-1}$
Elektron	1/2	—	$-3,18392 \times 10^3$	$-1,76084 \times 10^4$
Neutron	1/2	—	-3,31362	-18,3257
^1H	1/2	99,985	4,83724	26,7519
^2H	1	0,015	1,2126	4,1066
^3H	1/2	—	5,1596	28,535
^7Li	3/2	92,58	4,20394	10,3975
^{11}B	3/2	80,42	3,4708	8,5843
^{13}C	1/2	1,108	1,2166	6,7283
^{14}N	1	99,63	0,57099	1,9338
^{15}N	1/2	0,37	-0,4903	-2,712
^{17}O	5/2	0,037	-2,2407	-3,6279
^{19}F	1/2	100	4,5532	25,181
^{23}Na	3/2	100	2,86265	7,08013
^{27}Al	5/2	100	4,3084	6,9760
^{29}Si	1/2	4,70	-0,96174	-5,3188
^{31}P	1/2	100	1,9602	10,841
^{59}Co	7/2	100	5,234	6,317
^{77}Se	1/2	7,58	0,925	5,12
^{113}Cd	1/2	12,26	-1,0768	-5,9550
^{119}Sn	1/2	8,58	-1,8119	-10,021
^{195}Pt	1/2	33,8	1,043	5,768

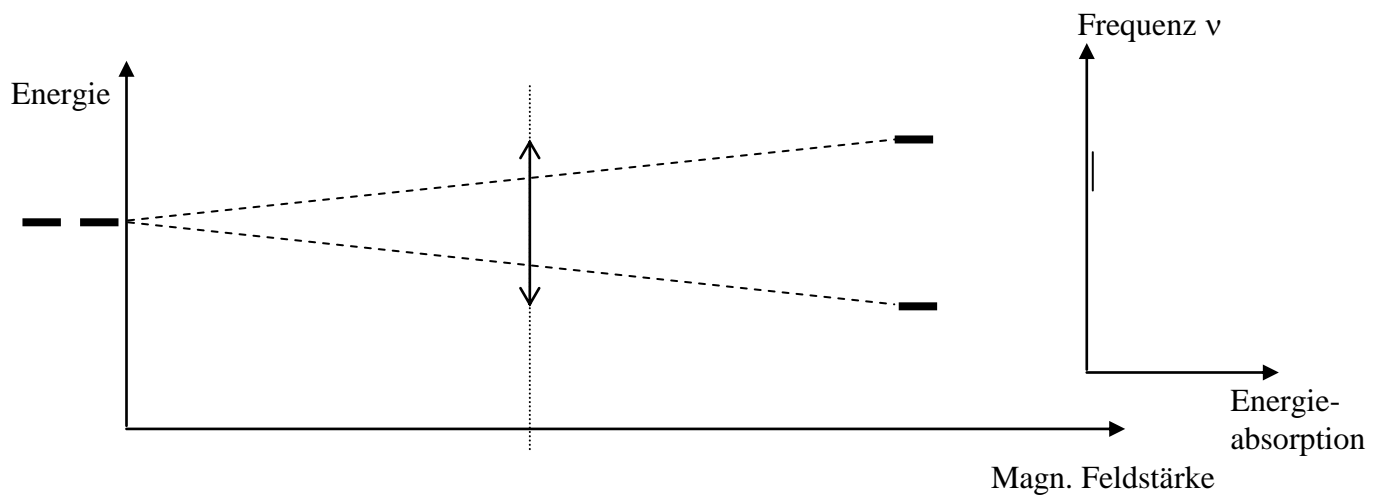
Die obige Tabelle fasst die für die NMR-Spektroskopie entscheidenden Eigenschaften der wichtigsten Isotope zusammen.

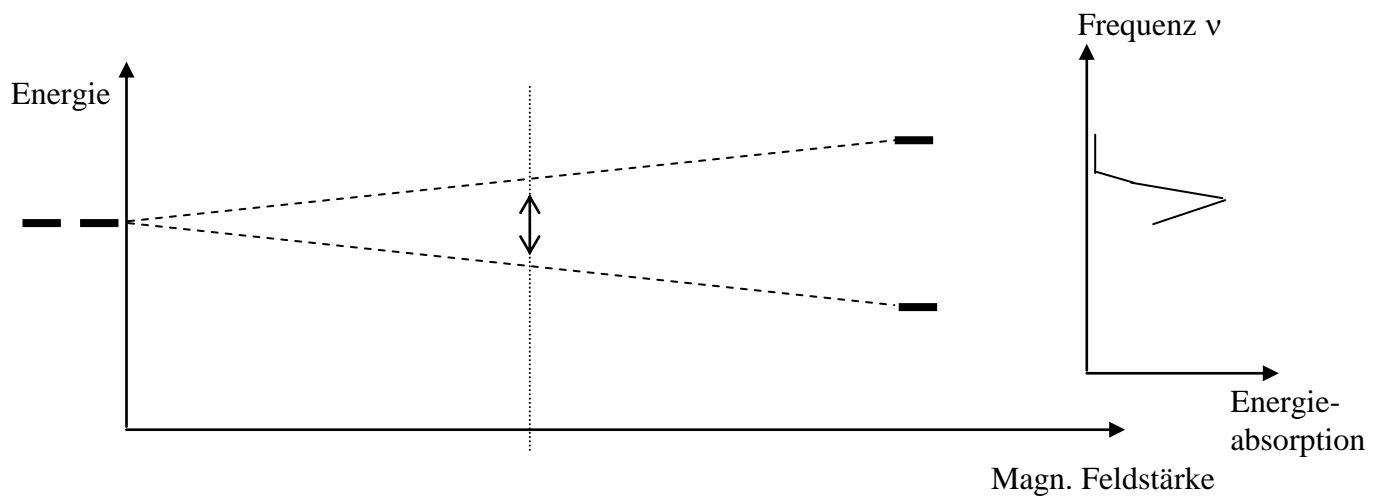
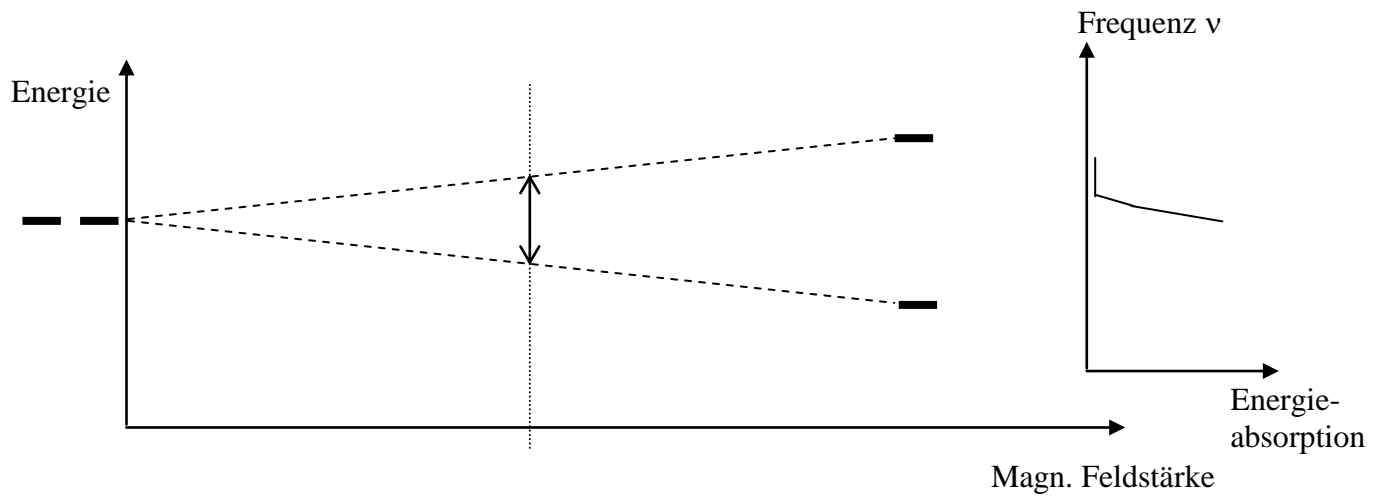
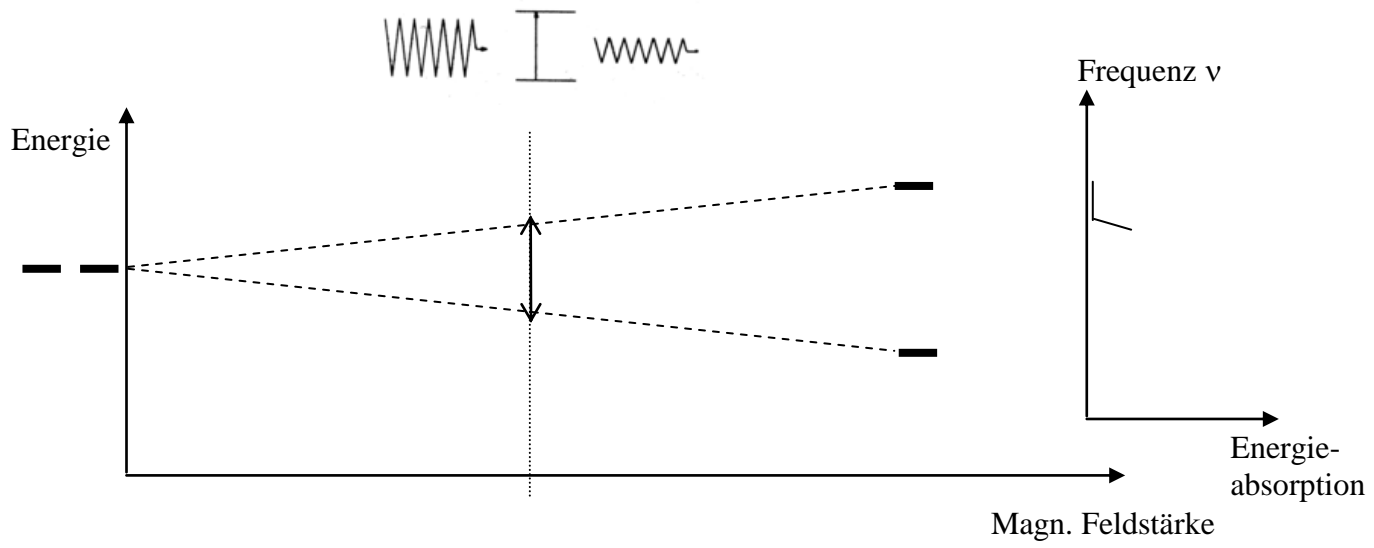
Gemessen wird bei der NMR-Spektroskopie der Übergang zwischen den erlaubten Zuständen (im Falle von $I=1/2$ zwischen den beiden Zuständen $\pm 1/2$), hervorgerufen durch äußere Energie-Einstrahlung, der in ein Energie-abhängiges Signal umgewandelt wird. Dies kann auf zwei Arten geschehen. Einerseits kann bei konstanter Einstrahlung einer Energiemenge $h \nu$ die äußere Magnetfeldstärke systematisch verändert werden und zum anderen kann bei konstanter äußerer Magnetfeldstärke die eingestrahlte Energie $h \nu$ systematisch verändert werden. In beiden Fällen wird dann die durch die Probe bedingte Energieabsorption in ein Signal umgewandelt.

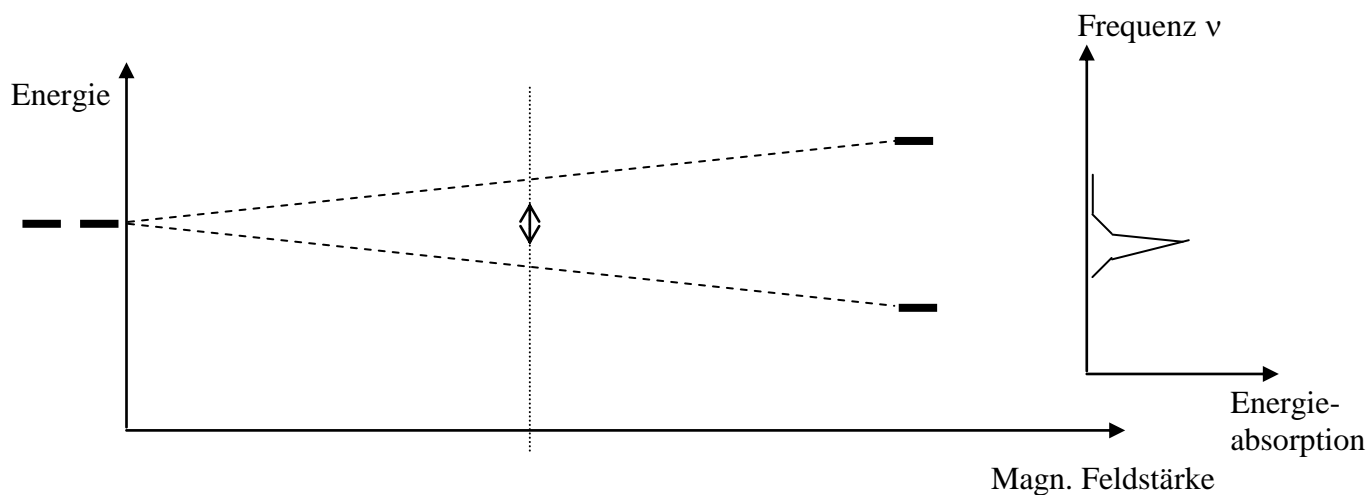




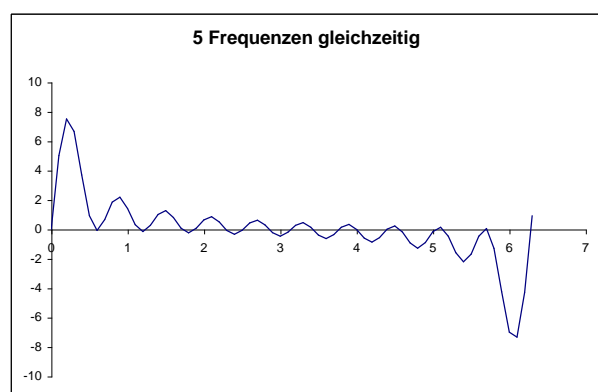
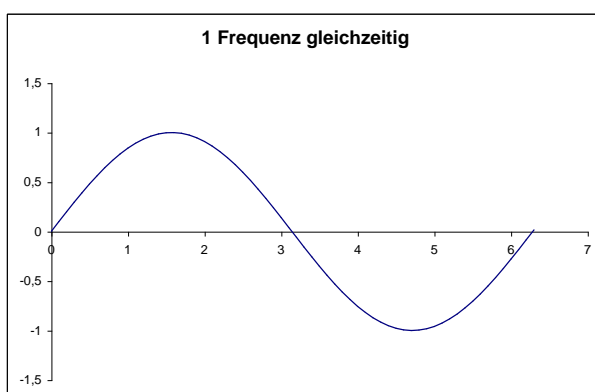
Da man an das Magnetfeld für sehr präzise Messungen hohe Ansprüche an Konstanz und Homogenität legen muss, ist die geschicktere Methode, das Magnetfeld möglichst wenig zu verändern und stattdessen die eingestrahelte Energie als Parameter zu verwenden.

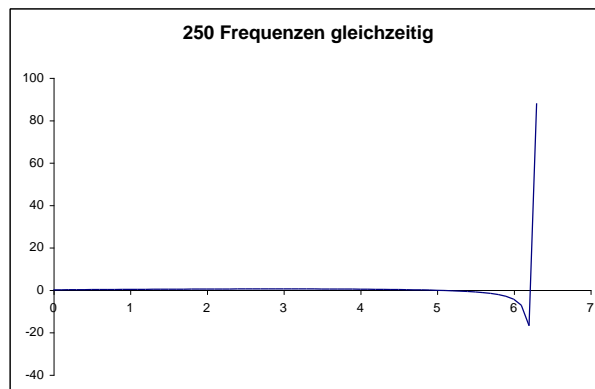
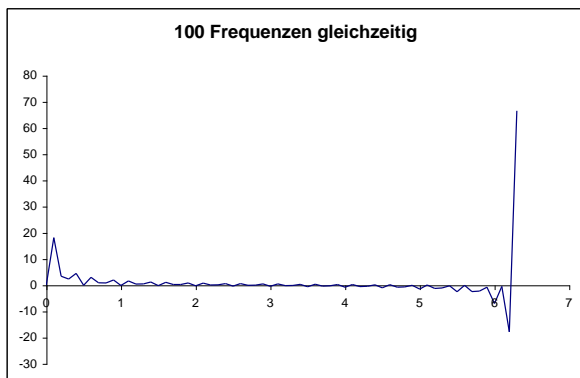
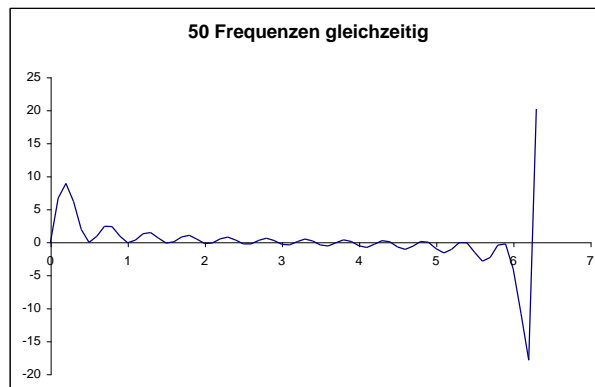
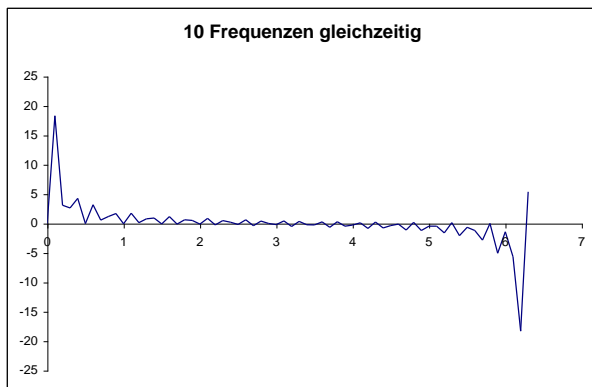






Noch stärker vereinfacht wird die Messung heutzutage dadurch, dass man die Frequenzen der eingesetzten elektromagnetischen Strahlung (die übrigens über einen Wechselstrom-Schwingkreis erzeugt wird) nicht systematisch schrittweise einzeln einstrahlt, sondern gleichzeitig ein breites Band an Frequenzen auf die Probe ansetzt. Dies geschieht durch Einstrahlen eines möglichst kurzen Stromsignals (je kürzer desto mehr Frequenzen) in möglichst langem zeitlichen Abstand voneinander (je länger der zeitliche Abstand desto größer das Frequenzfenster, das eingestrahlt wird). Aus der zeitlichen Antwort auf diese gleichzeitige Einstrahlung eines breiten Frequenzbandes kann man durch Fouriertransformanalyse (die wir hier, ohne weiter ins Detail zu gehen, einfach nur erwähnen) die Intensität als Funktion der angeregten Frequenz, also das NMR-Spektrum, erhalten.





Die Pulslänge liegt dabei im μs -Bereich.

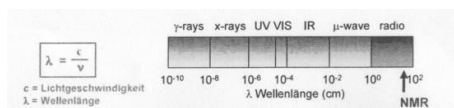
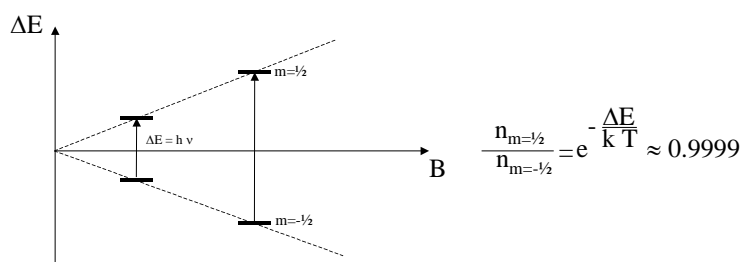
Beschäftigen wir uns kurz damit, in welchem Energiefenster wir mit der NMR-Spektroskopie liegen:

Tatsächlich ist der Energieunterschied zwischen den beiden Kernspinzuständen viel kleiner als die thermische Energie bei Raumtemperatur. Eine Boltzmannverteilung vorausgesetzt, bedeutet dies, dass der Besetzungsunterschied zwischen den beiden Zuständen, der letztendlich der entscheidende Parameter für die Empfindlichkeit der Messung ist, sehr sehr klein ausfällt. Dies macht die Anstrengungen, möglichst starke äußere Magnetfelder für die Messung bereitzustellen, verständlich, da ja der Energieunterschied zwischen den Kernspinzuständen proportional zu diesem externen magnetischen Feld wächst. Im Moment

Energy differences in NMR spectroscopy (intensity of signals)

Magnetic Energy
 $\Delta E = h \nu = \hbar \gamma B \sim 4 \cdot 10^{-25} \text{ J}$

Thermal Energy
 $E = k T \sim 4 \cdot 10^{-21} \text{ J}$



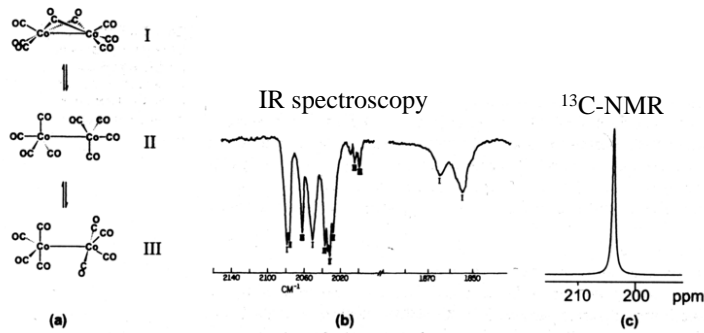
liegt die Grenze hier bei 900 MHz (entspricht 21.15 Tesla) und ist determiniert durch das supraleitende Material der Spule, die das Magnetfeld bereitstellt, und deren kritisches Magnetfeld, bevor die supraleitenden Eigenschaften verloren gehen.

Bezüglich des Frequenzbereiches ($E = h \nu$) ist die NMR-Spektroskopie eher eine „langsame“ spektroskopische Methode.

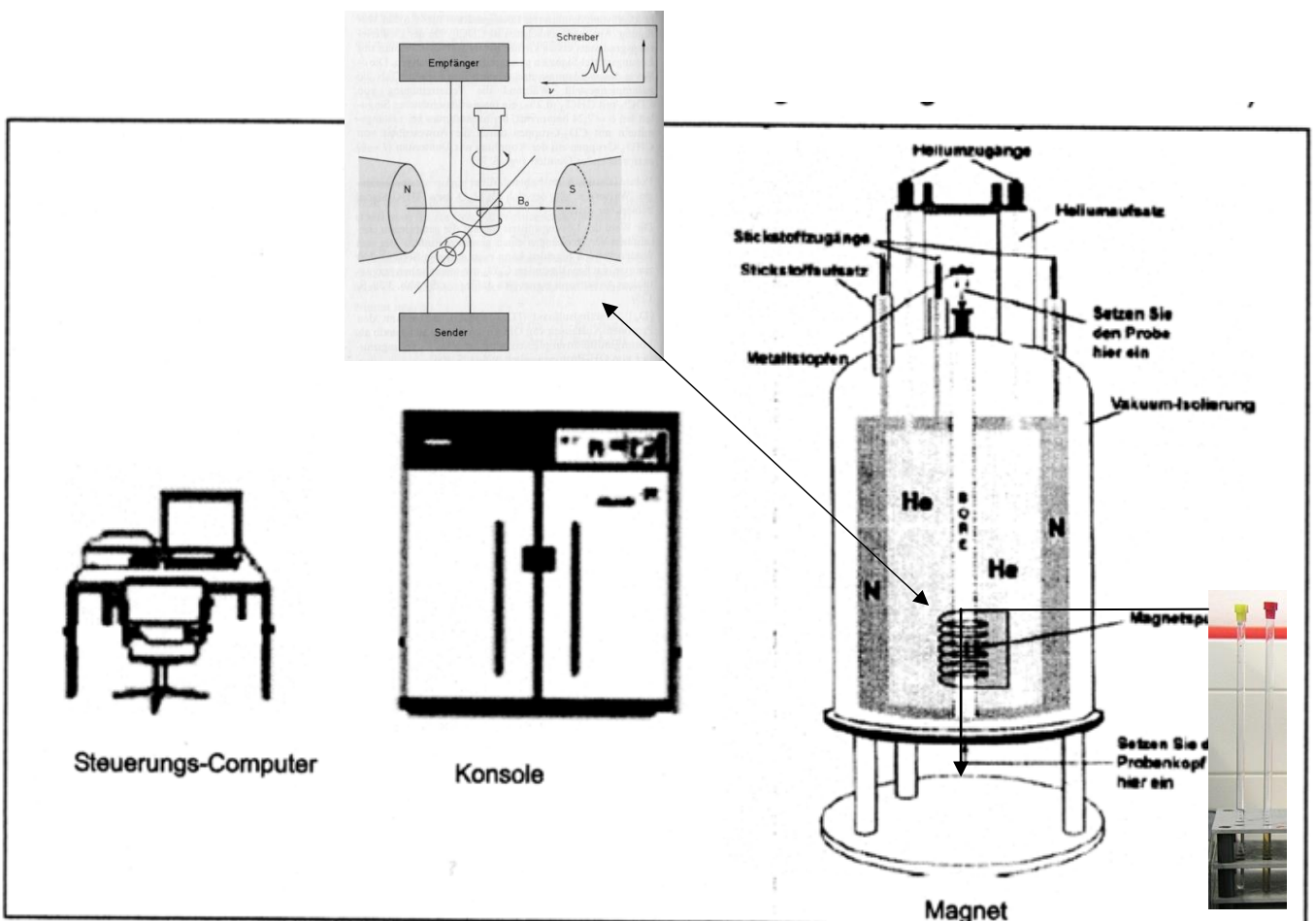
Comparison of energies in spectroscopy

Electromagnetic irradiation	Wave length	Frequency	Properties to be examined	Spectroscopic method
γ rays	100 pm – 1 pm	$3 \cdot 10^{18} - 3 \cdot 10^{20}$ Hz	Change of nuclear states	γ -Spectroscopy, Mößbauer-Spectroscopy
x-rays	10 nm – 100 pm	$3 \cdot 10^{16} - 3 \cdot 10^{18}$ Hz	Change of state of inner electron core state	x-ray Spectroscopy
UV light, visible light	1 μ m – 10 nm	$3 \cdot 10^{14} - 3 \cdot 10^{16}$ Hz	Change of state of valence electrons	UV Spectroscopy
Infrared rays	100 μ m – 1 μ m	$3 \cdot 10^{12} - 3 \cdot 10^{14}$ Hz	Change of vibrational states	IR/Raman Spectroscopy
Microwaves	1 cm – 100 μ m	30 GHz – $3 \cdot 10^{12}$ Hz	Change of rotational states	Microwave Spectroscopy
Microwaves	1m – 1 cm	300 MHz – 30 GHz	Change of electron spin states	Electron spin resonance (ESR)
Radiowaves	100 m – 1 m	3 MHz – 300 MHz	Change of nuclear spin states	Nuclear spin resonance (NMR)

Dies bedeutet, dass man bei NMR-spektroskopischen Untersuchungen häufig eher ein gemittelttes Bild des Verhaltens der Materie im Vergleich zu „schnelleren“ Methoden wie etwas IR-Spektroskopie mit höherer zeitlicher Auflösung zu sehen bekommt.

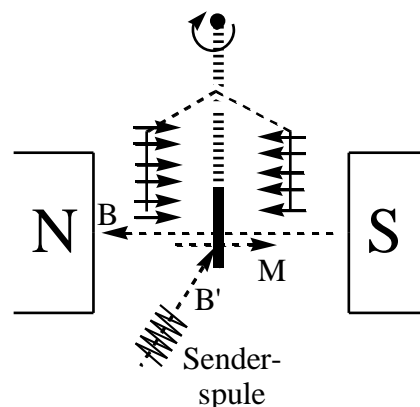


In dem obigen Beispiel etwa kann man durch NMR-Spektroskopie für die Verbindung $\text{Co}_2(\text{CO})_9$ nur eine Art von symmetrie-äquivalenten Kohlenstoffkernen nachweisen. Das IR-Spektrum derselben Verbindung weist allerdings darauf hin, dass dies nur zeitlich gemittelt richtig ist und tatsächlich auf der Überlagerung verschiedener Isomere/Konformere beruht. Unten abgebildet ist der schematische Aufbau eines NMR-Gerätes.



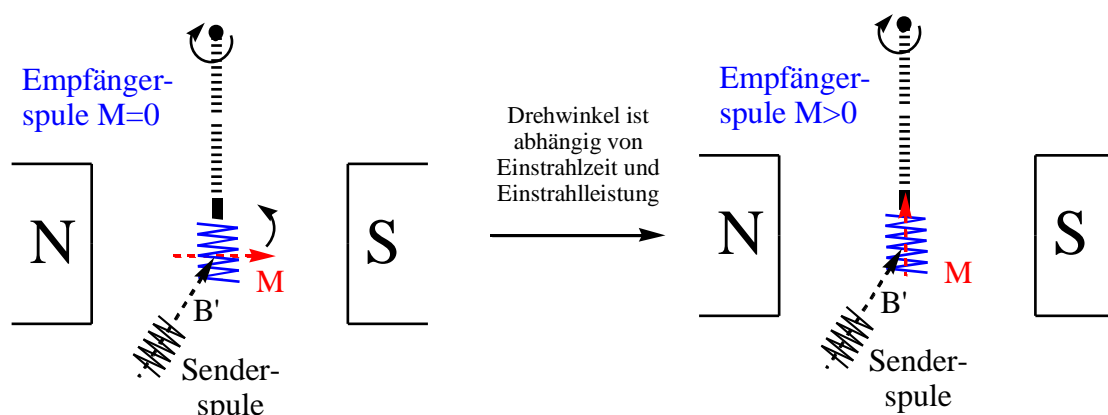
Schauen wir uns einfach einmal schrittweise an, was bei der Messung geschieht.

Ein typisches NMR-Probenröhrchen für die Lösungs-NMR-Spektroskopie ist oben rechts abgebildet. Dieses wird, eingespannt in einen Probenhalter, durch Herablassen über Druckluft den Probenkanal entlang in das starke konstante äußere Magnetfeld gebracht. Der Probenhalter ermöglicht (ebenfalls über Einblasen von Luft von unten), dass das NMR-Probenröhrchen entlang seiner langen Achse gedreht wird. Dies trägt entscheidend dazu bei, dass die Gesamtprobe im Mittel ein einheitliches, möglichst homogenes Magnetfeld zu spüren bekommt. Die Rotation muss dafür schneller sein als die gewünschte Auflösung im Spektrum. Im Allgemeinen wird mit etwa 20 Hz gespinnt. Nun optimiert man die Senderspule (die ein Magnetfeld senkrecht zum äußeren starken Magnetfeld erzeugt, wenn ein Strompuls angelegt wird) für die Messung. Damit das einwirkende Magnetfeld (Sender) zeitlich (kein Drift) und räumlich homogenisiert wird, trifft man bei jeder Messung zwei Maßnahmen. Die erste Maßnahme wird „Locken“ genannt. Dabei verwendet man das Deuteriumsignal des Lösemittels als Leitsignal (deshalb sind die NMR-Lösemittel deuteriert), um die zeitliche Konstanz des Sender-Magnetfeldes zu gewährleisten. Die zweite Maßnahme wird „Shimmen“ genannt. Dabei wird die optimale Ausrichtung der Senderspule eingestellt. Dies



geschieht durch Maximierung des Locksignals. Die Messung kann jetzt beginnen!

Senkrecht zum äußeren starken Magnetfeld wird über eine Spule mit Wechselstrom ein Sender(Anreger)-Magnetfeld auf die Probe eingestrahlt.

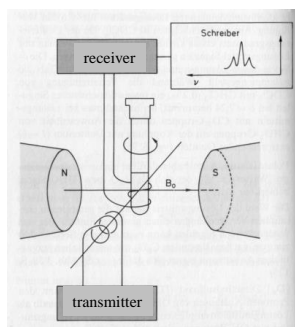


Dadurch werden die in Resonanz mit der Einstrahlung stehenden Magnetisierungen der Probe gedreht, und zwar um so weiter desto länger die Senderspule den Impuls sendet und desto höher die Senderleistung ist. Ideal für die Empfindlichkeit ist ein 90°-Puls, da dann die Magnetisierung genau parallel zur Empfängerspule steht und damit dort das stärkste Magnetfeld als Signal induziert wird.

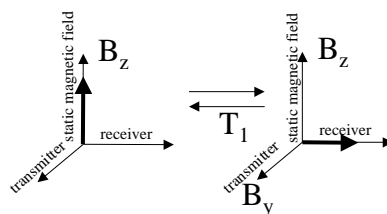
Wir machen uns jetzt Gedanken darüber, was geschieht, sobald der Senderpuls aufhört. In diesem Fall befindet sich das System nicht mehr im Gleichgewichtszustand, da die Magnetisierung der Probe senkrecht zum äußeren Magnetfeld steht, ohne dass ein weiteres Magnetfeld besteht (der Sender ist ja aus). Der Gleichgewichtszustand wäre die parallele Einstellung der Magnetisierung der Probe zum äußeren Magnetfeld. Die Gleichgewichtseinstellung kann aber nicht unmittelbar geschehen (schnellstens ohnehin nur mit Lichtgeschwindigkeit). Ein physikalischer Prozess, bei dem ein Gleichgewicht mit Zeitverzögerung angenähert wird, bezeichnet man als **Relaxation**. In der NMR-Spektroskopie sind zwei Relaxationsmechanismen wichtig:

Relaxation

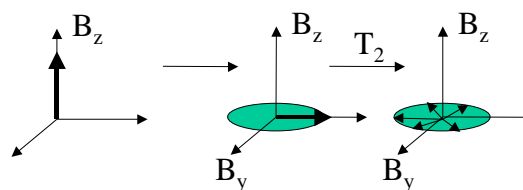
A. spin-lattice relaxation T_1 :



$$\Delta E \Delta t \geq h$$



B. spin-spin relaxation T_2 :



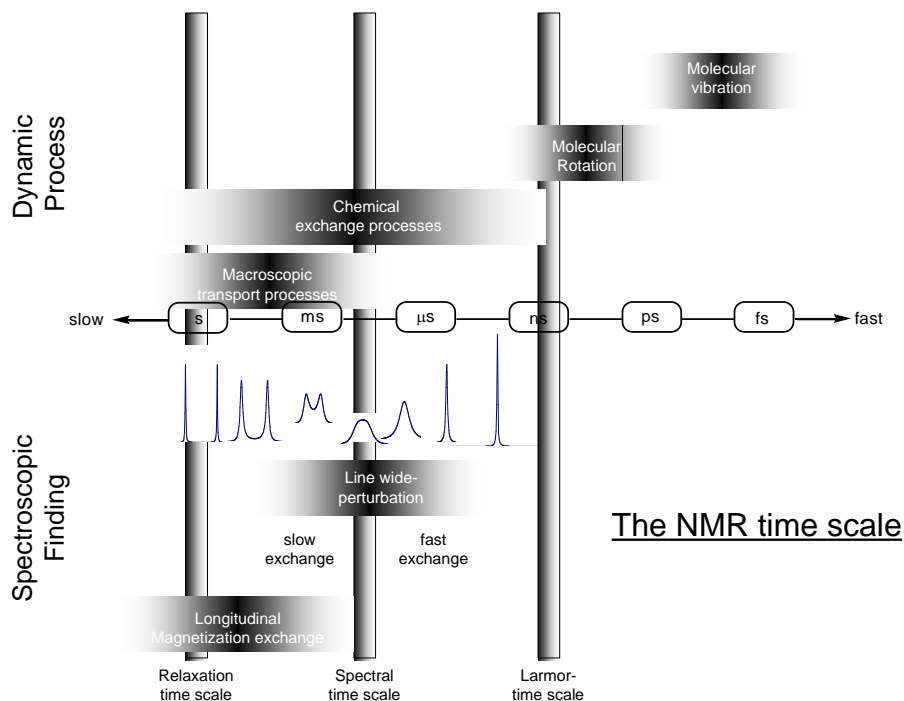
A. Longitudinale oder Spin-Gitter-Relaxation

Dieser Mechanismus beschreibt den Abbau der Probenmagnetisierung über Wechselwirkung des magnetischen Multi(Di)pols des Kerns mit ihn umgebenden molekularen Magnetfeldern und elektrischen Feldgradienten (Lösungsmittelmoleküle, andere intramolekulare Kerne (\uparrow zu \rightarrow)).

B. Transversale oder Spin-Spin-Relaxation

Dieser Mechanismus erklärt den Abbau der Probenmagnetisierung durch einen „Spin-Flipping“-Prozess (z. B.: $\uparrow\downarrow \rightarrow \downarrow\uparrow$), bei dem die Vorzugsrichtung der Spins entlang der Empfängerspulenachse immer mehr statistisch verwässert, bis es schließlich keine Vorzugsrichtung mehr gibt.

Das nächste Schaubild zeigt wie die Zeitskalen der NMR-Spektroskopie (spektrale Auflösung bzw. Relaxationsauflösung) in Relation zu chemischen und physikalischen Prozessen stehen.

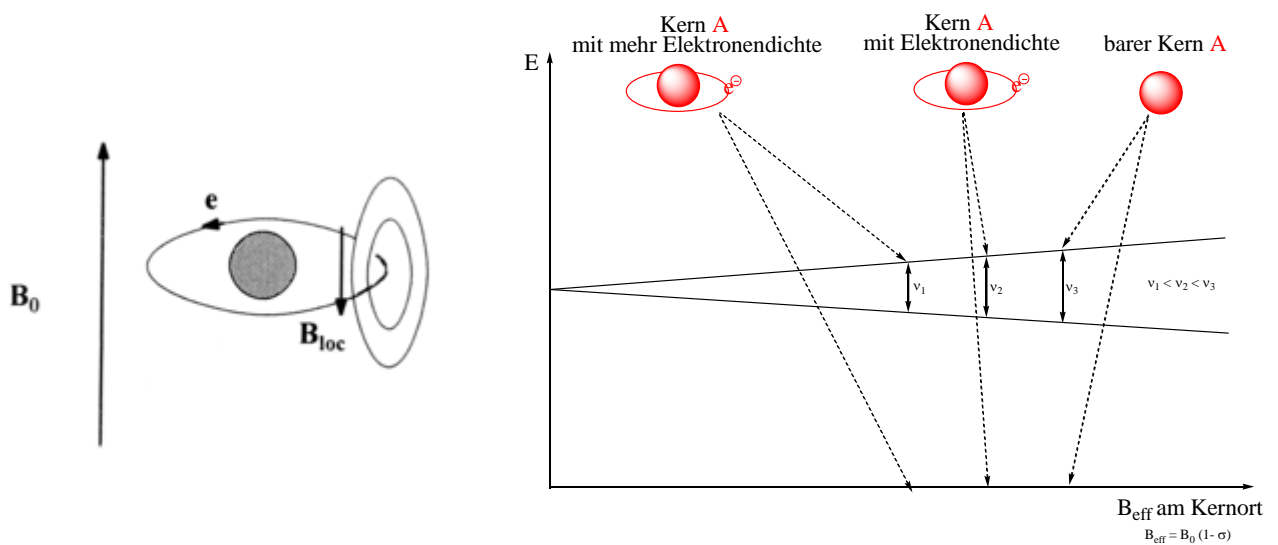


Die für chemische Prozesse günstige Zeitskala der NMR-Spektroskopie ist ein weiterer Grund, warum diese Charakterisierungsmethode einen so hohen Stellenwert für Chemiker einnimmt.

3. Die chemische Verschiebung

Bisher verstehen wir, dass, wenn ein bestimmter Kern (z. B. H oder C oder P) in dem Material vertreten ist, wir diesen durch NMR-Spektroskopie nachweisen können (sofern er NMR-aktiv ist).

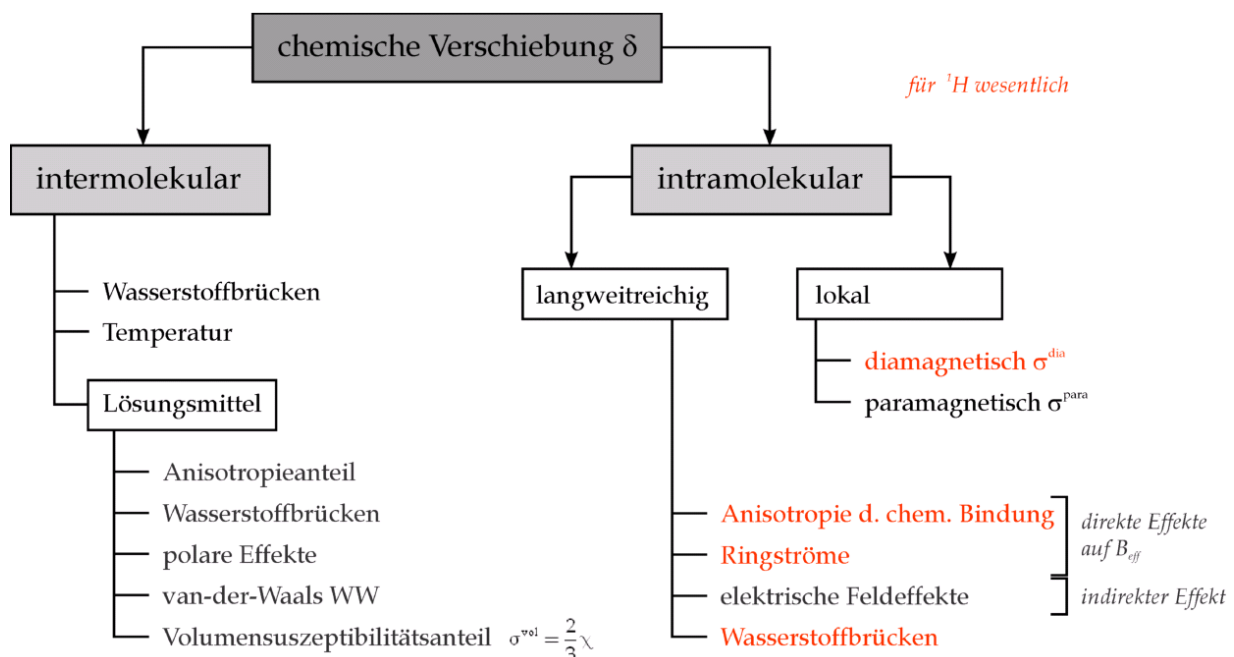
Tatsächlich ist die diagnostische Aussagekraft der NMR-Spektroskopie allerdings noch deutlich höher, weil die molekulare nahe elektronische Umgebung des Kerns die Resonanzfrequenz mitbeeinflusst. Dieser Einfluss wird **chemische Verschiebung** genannt. Kerne ein und desselben Isotopes werden also bei einer sehr ähnlichen Resonanzfrequenz den Übergang zwischen den vorhandenen Kernspinzuständen zeigen, aber innerhalb dieses Fensters wird die direkte elektronische Umgebung des Kerns zu einer kleinen Veränderung der Resonanzfrequenz führen. Die chemische (elektronische Umgebung) wirkt also als Störung der reinen Resonanzfrequenz des baren Kerns. Die physikalische Ursache ist der magnetische Lorentz-Effekt. Elektronendichte in der Nähe des Kerns wird in einem äußeren Magnetfeld so beeinflusst werden, dass sie ein dem äußeren Magnetfeld entgegengesetztes Magnetfeld erzeugt. Dieses schirmt dann den Kern gegen das äußere Magnetfeld ab.



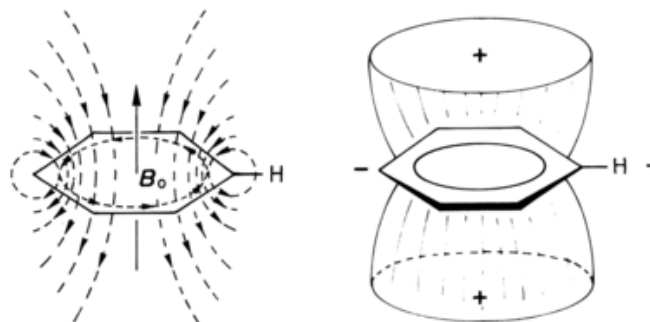
Ein Kern, der von hoher Elektronendichte umgeben ist, wird also durch eine (geringfügig) niedrigere Resonanzfrequenz angeregt als ein Kern desselben Isotopes, der von einer geringeren Elektronendichte umgeben ist.

Das unten stehende Diagramm zeigt die verschiedenen Ursachen, die zur chemischen Verschiebung beitragen. Intermolekulare Einflüsse sind (im Unterschied zur Festkörper-NMR-Spektroskopie) bei der Lösungs-NMR-Spektroskopie eher zweitrangig, weil sie sich

durch die freie Rotation der einzelnen Moleküle (die schneller ist als die spektrale Auflösung) zeitlich herausmitteln.



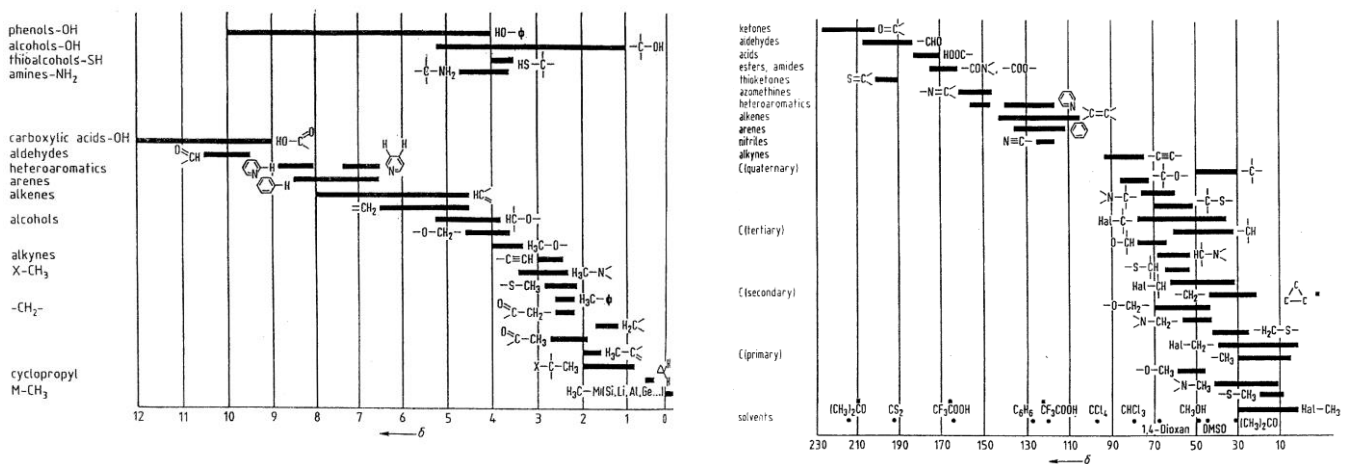
Ein recht spezieller Einfluss auf die chemische Verschiebung ist der Ringstromeffekt, der in zyklisch konjugierten (aromatischen) Verbindungen auftritt.



Die Wasserstoffkerne in der Peripherie von Benzolringen werden durch den Ringstromeffekt stark entschirmt (Resonanzfrequenz deutlich größer als für andere Wasserstoffkerne, z. B. solche an einer nicht zyklisch konjugierten Doppelbindung). Gemessen wird die chemische Verschiebung in ppm gemäß der Gleichung

$$\delta = (v_A - v_{A,\text{Ref.}}) / v_{A,\text{Ref.}}$$

Die ppm (parts per million) Skala ergibt sich daraus, dass die Differenz zwischen ν_A und $\nu_{A,Ref.}$ im Hz Bereich liegt, während $\nu_{A,Ref.}$ selbst in die Größenordnung MHz fällt.



Die obigen zwei Diagramme zeigen typische chemische Verschiebungen in ^1H (links) und ^{13}C (rechts) NMR-Spektroskopie für die gängigen organischen Funktionalitäten.

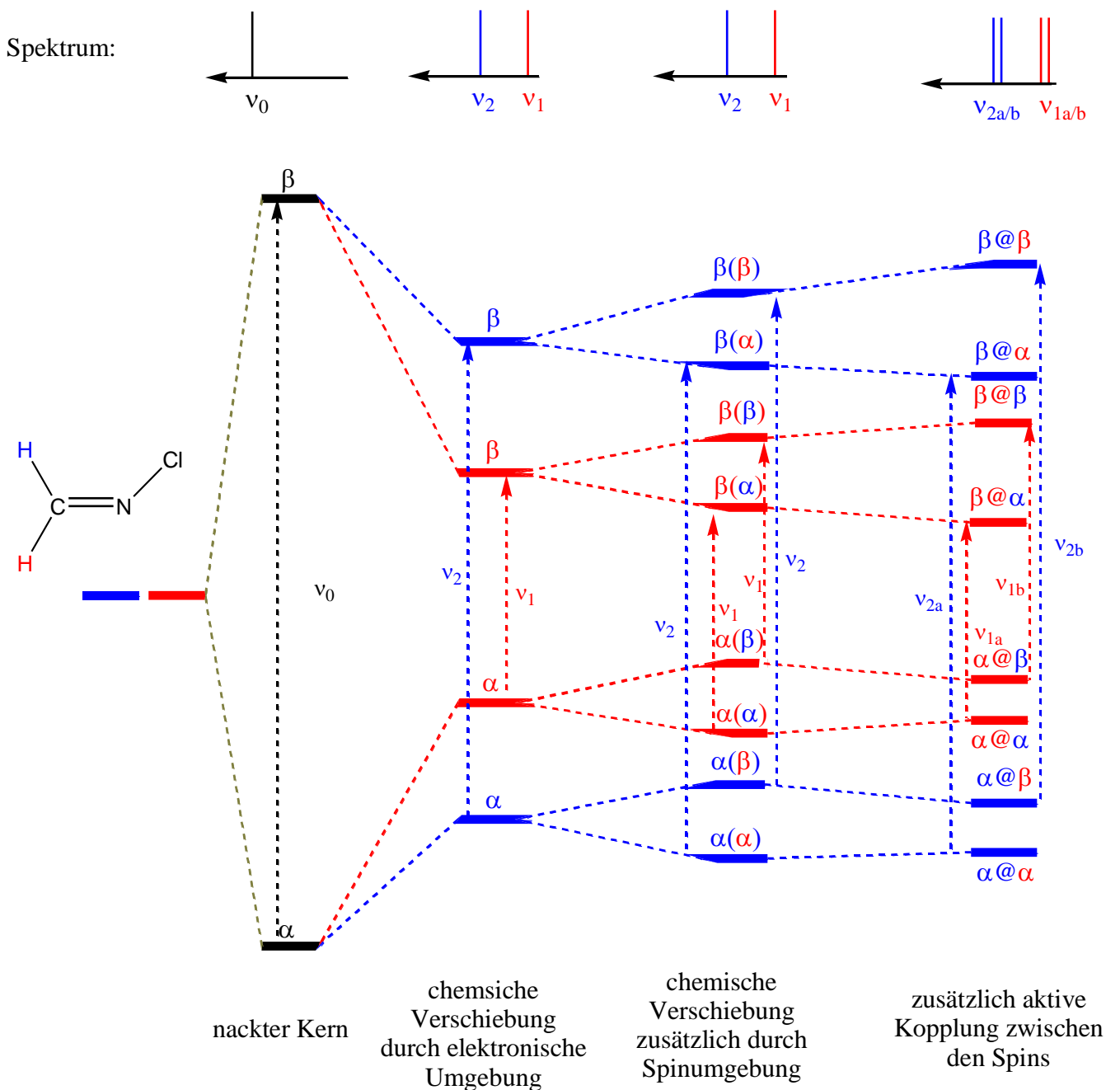
4. Skalare Spin-Spin-Kopplung

Gehen wir noch einen Schritt weiter, denn die NMR-Spektroskopie birgt noch mehr Informationen als bisher erwähnt. Nicht nur die Art des Kerns und seine elektronische Umgebung, sondern auch die benachbarten Kernspins beeinflussen die Gestalt des NMR-Spektrums, letztere inform der Multiplizität des Signals.

Wir wollen uns das in Ruhe ansehen. Im Unterschied zur Festkörper-NMR-Spektroskopie spielen in der Lösungs-NMR-Spektroskopie nur solche Kernspinwechselwirkungen eine Rolle, die über chemische Bindungen vermittelt werden (was die chemische Aussagekraft erhöht). Magnetisch dipolare Kopplungen durch räumliche Nähe mitteln sich in Lösung zeitlich heraus.

Schauen wir uns die Situation erst einmal in Formaldehyd $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ an. ^{16}O und ^{12}C , die mit Abstand häufigsten Isotope der zwei Elemente, sind magische Kern mit Kernspin 0 und damit NMR-inaktiv. Wir müssen uns also im Folgenden nur auf die zwei Protonen konzentrieren. Schauen wir uns also an, wie sich diese Konstellation im ^1H -NMR-Spektrum auswirkt.

Protonen jeweils zum Duplett auf. Die skalare Kopplung wird über die Bindungselektronen vermittelt. Die Größe der Kopplung gibt damit Aufschluss über die elektronische Situation der Bindung. So kann man etwa aus der $^1J_{\text{H}^{13}\text{C}}$ -Kopplungskonstanten (also der Kopplungskonstanten zwischen direkt gebundenen Protonen an ein Kohlenstoffatom) den Hybridisierungsgrad dieser Bindung ermitteln.



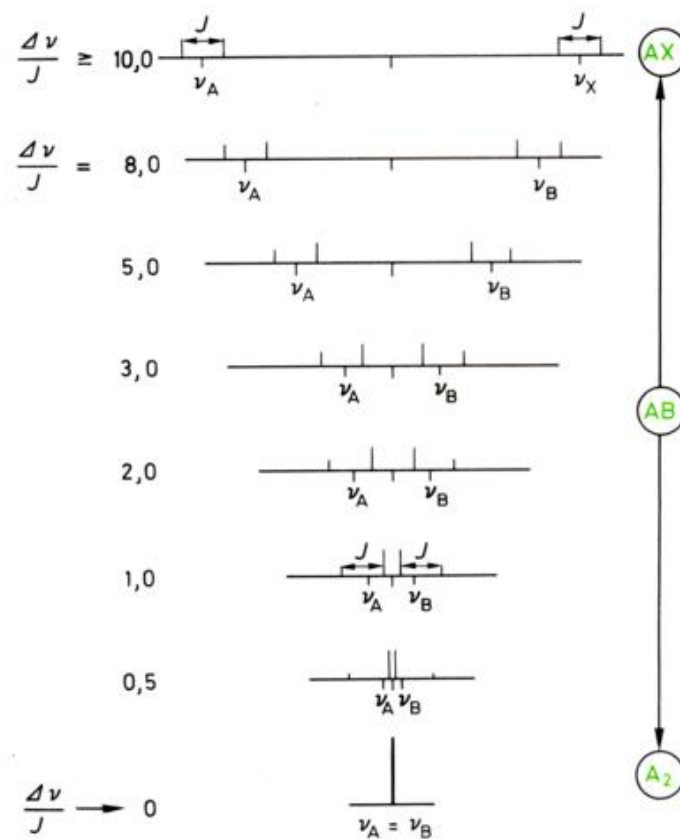
Wenn zwei Kerne durch magnetische Kopplung miteinander in Wechselwirkung treten, muss die im Spektrum sichtbare Aufspaltung der Signale für beide Kerne gleich groß sein ($J_{\text{ab}} = J_{\text{ba}}$). Die nachfolgende Abbildung zeigt den kontinuierlichen Übergang von einem A_2 -System

(beide Kerne symmetrie-äquivalent) zu einem AX-System (aktive Kopplung zwischen den beiden Kernen).

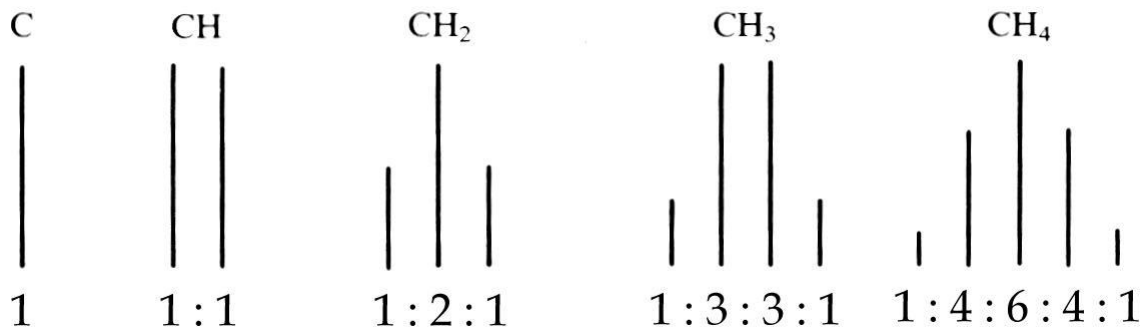
Es gilt allgemein:

$$^3J > ^1J \gg ^2J$$

Die hochgestellte Zahl drückt aus, wieviele Bindungen zwischen den beiden aktiv koppelnden Kernen liegen.



Das Aufspaltungsmuster in organischen Verbindungen eines Protons CH-X, wobei X die unten aufgezeigte Gruppe ist, zeigt in Abhängigkeit der am Nachbar-C-Atom gebundenen k Protonen charakteristische Muster (Multiplizität: $(k + 1)$; selbst versuchen, plausibel zu machen!):

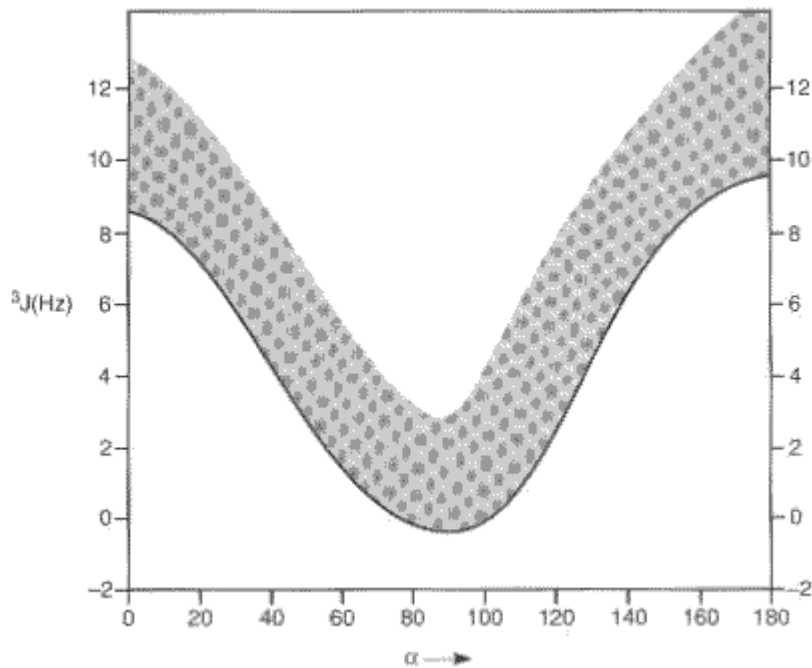


Die Aufspaltung folgt bezüglich der Multiplizität und der Intensität der einzelnen Multipllett-Signale dem Pascal'schen Dreieck.

Für die ³J-Kopplung gilt die wichtige Karplus-Beziehung:

$${}^3J = A \cos^2(\theta) + b \cos(\theta) + c$$

θ ist dabei der Torsionswinkel zwischen den äußeren beiden der drei Bindungen, die die Kopplung vermitteln.

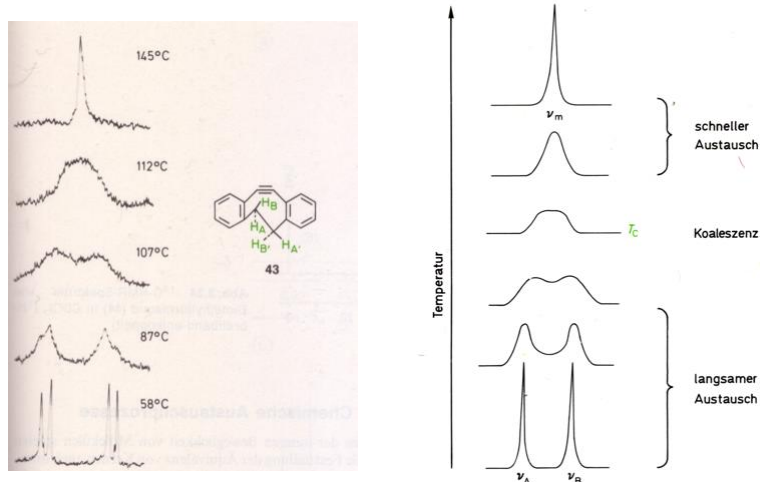


5. Linienbreite

Wir haben jetzt bereits eine Menge an Informationskraft, die in der NMR-Spektroskopie steckt, kennengelernt, sind aber immer noch nicht (einmal annähernd) am Ende damit. Zusätzlich zur Lage der Peaks (elektronische Umgebung), der Intensität (Menge der vorhandenen Kerne eines Typs/einer Umgebung) und der Multiplizität der Peaks (Spin-Umgebung des Kerns) ist die Linienbreite des Signals ein weiteres wertvolles diagnostisches Kriterium, denn sie kann Aufschluss über die Langlebigkeit eines Zustandes liefern.

Liegt insbesondere ein chemischer Austausch zwischen zwei Positionen in der spektralen Zeitskala der NMR-Spektroskopie (1-1000 Hz), dann zeigt sich dies in einer Linienverbreiterung, aus der man (auch quantitativ) auf die Geschwindigkeit des Austausches zurückschließen kann. Im Allgemeinen besteht bei modernen Geräten die Möglichkeit, den Probenkopf zu kühlen und zu heizen (von etwa -110°C , bedingt durch den Schmelzpunkt der gängigen NMR-Lösemittel bis etwa 110°C , bedingt durch die Stabilitätsgrenze des Probenkopfmateri als (Dichtungen etc.)), so dass man auf diese Weise durch temperaturabhängige Messungen der Linienbreite recht schnell und komfortabel an Aktivierungsparameter herankommt.

Line broadening (Chemical exchange)

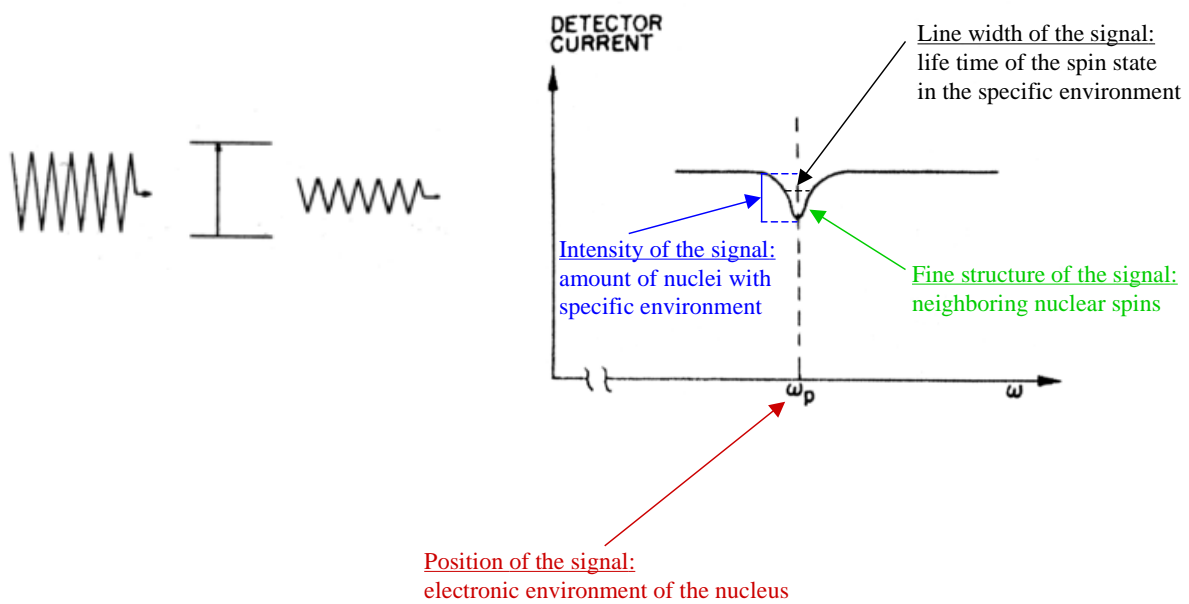


Das obige Beispiel zeigt, wie sich die Linienbreite der CH₂-Gruppen mit der Temperatur verändert. Bei tiefen Temperaturen sieht man nur zwei Dupletts (warum?), die bei höheren Temperaturen schrittweise in ein Singulett als gemitteltetes Signal der beiden Dupletts

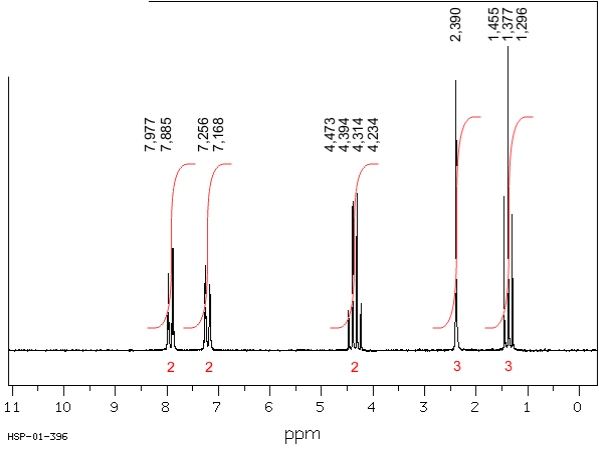
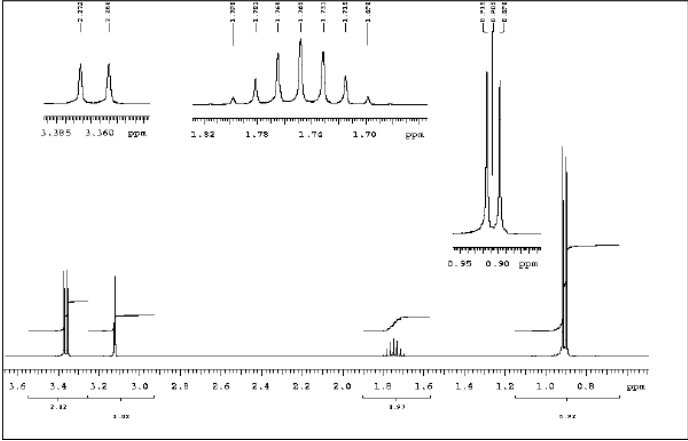
übergeht, weil bei höheren Temperaturen, das Hin- und Herschwingen der CH₂-Gruppen so schnell wird, dass sie im zeitlichen Mittel äquivalent erscheinen.

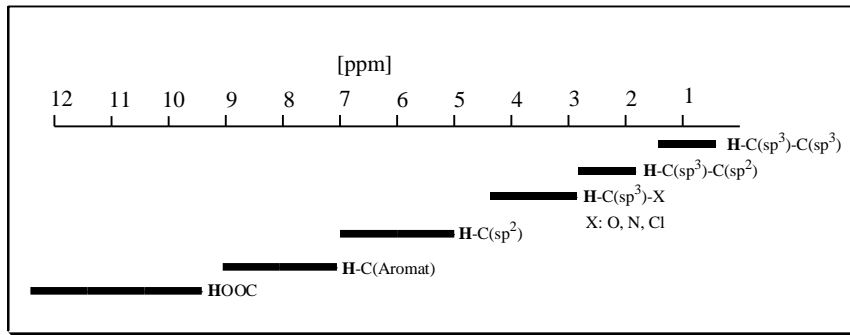
Zusammenfassend zeigt das letzte Diagramm noch einmal, welche Informationen aus einem 1-dimensionalen Lösungs-NMR-Spektrum gezogen werden können.

Information content of a 1D NMR spectrum

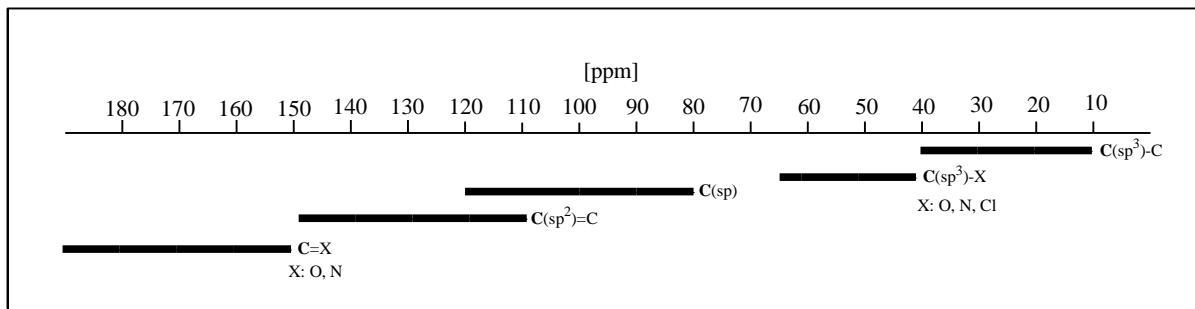


Welche Verbindung könnte dies sein?





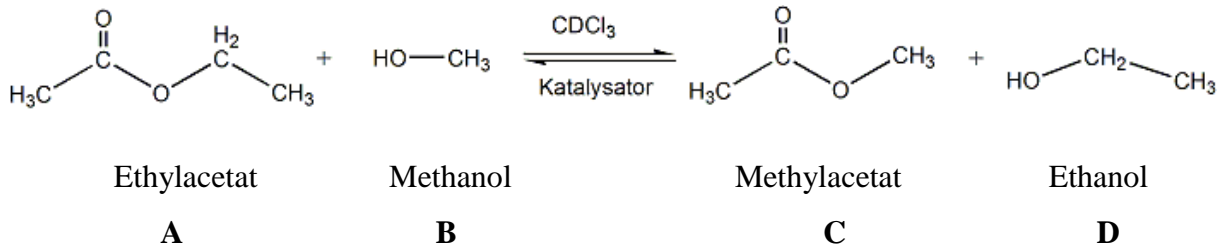
Lage der chemischen Verschiebung verschiedener ¹H-Kerne



Lage der chemischen Verschiebung verschiedener ¹³C-Kerne

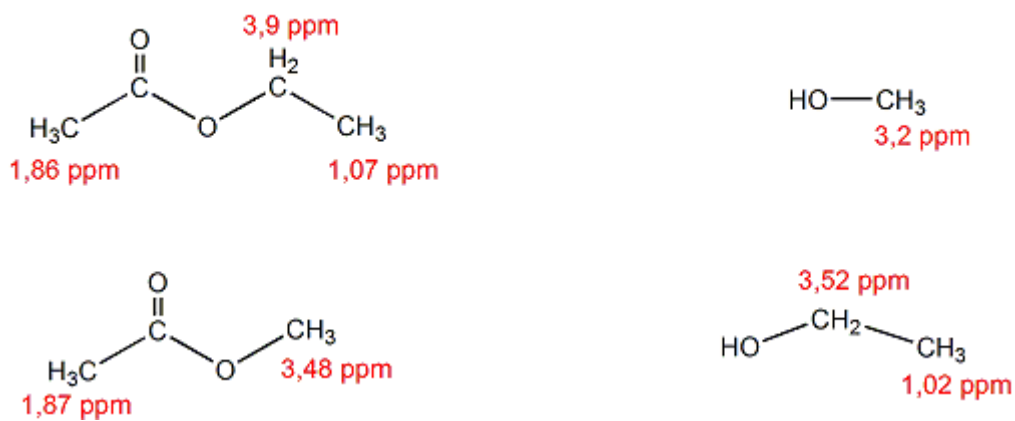
6. Versuchsbeschreibung

Im praktischen Teil zum Versuch „NMR-Spektroskopie“ soll die folgende Umesterung in Anwesenheit des Katalysators Toluolsulfonsäure untersucht werden.



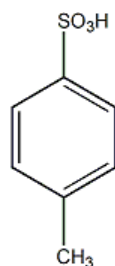
Der Reaktionsverlauf soll durch mehrfache ^1H -Messungen verfolgt werden. Dazu wird alle 5 Minuten ein Spektrum aufgenommen und davon die Integrale der Peaks bestimmt.

In der folgenden Abbildung sind die chemischen Verschiebungen der unterschiedlichen Wasserstoffatome angegeben.



Zu Beginn liegt ein Verhältnis von Ethylacetat zu Methanol von etwa 1:1 vor. Nach Zugabe von Toluolsulfonsäure als Katalysator beginnt die Umesterung zu Methylacetat und Ethanol.

Toluolsulfonsäure:



Pro Formeleinheit an Methylacetat entsteht genau eine Formeleinheit an Ethanol. Dadurch kann für die Berechnung Konzentration (Methylacetat) = Konzentration (Ethanol) verwendet werden.

Die Konzentration von Methylacetat $[C]$ kann zeitabhängig über die folgende Differentialgleichung beschrieben werden.

$$\frac{d[C]}{dt} = k_{\text{hin}} [A][B] - k_{\text{rück}} [C]^2$$

Für kleine Zeiten überwiegt die Hinreaktion und deshalb kann vereinfacht angenommen werden, dass die Rückreaktion nicht stattfindet. Daraus ergibt sich folgende Differentialgleichung.

$$\frac{d[C]}{dt} = k[A][B]$$

Dabei gilt für beide Differentialgleichungen:

$$\begin{aligned} [C] &= [D] \\ [A] &= [A]_0 - [C] \\ [B] &= [B]_0 - [C] \end{aligned}$$

Angaben zum Versuch:

Von den beiden Verbindungen Ethylacetat und Methanol sollen jeweils 1mmol eingesetzt werden. Als Lösungsmittel wird deuteriertes Chloroform CDCl_3 verwendet. Insgesamt werden in dem Praktikumsversuch zwei Proben gemessen. Die Katalysatorkonzentrationen betragen dabei 20% beziehungsweise 35% bezogen auf 1mmol Ethylacetat, also 0,20 beziehungsweise 0,35 mmol.

Molare Massen:

Ethylacetat: $M = 88,105 \text{ g/mol}$

Methanol: $M = 32,04 \text{ g/mol}$

Toluolsulfonsäure: $M = 172,2 \text{ g/mol}$

Für beide Katalysatorkonzentrationen gilt folgender Versuchsablauf:

Nach dem Abwiegen der Chemikalien, wird zunächst ein ^1H -Spektrum ohne Katalysator aufgenommen. Daraus lässt sich das Verhältnis von Ethylacetat zu Methanol bestimmen. Nach Zugabe des Katalysators wird alle 5 Minuten ein ^1H -Spektrum aufgenommen und integriert. Dies wird 60 Minuten lang durchgeführt.

Auswertung:

- 1) Lösen der beiden Differentialgleichungen (ohne und mit Rückreaktion). Bitte den Rechenweg mit angeben
- 2) Bestimmen der Geschwindigkeitskonstanten k (bei Betrachtung ohne Rückreaktion) sowie k_{hin} und $k_{\text{rück}}$ (bei Betrachtung von Hin- und Rückreaktion)
- 3) Berechnen der Gleichgewichtskonstanten K
- 4) Abschätzen der Geschwindigkeitskonstanten bei der Reaktion ohne Verwendung eines Katalysators

Zur Auswertung sind die folgenden Werte hilfreich:

- $V = 0,54 \text{ ml}$
- $[\text{C}](t=\infty) = 1,124 \text{ mol/l}$