

## NMR (Kernresonanzspektroskopie)

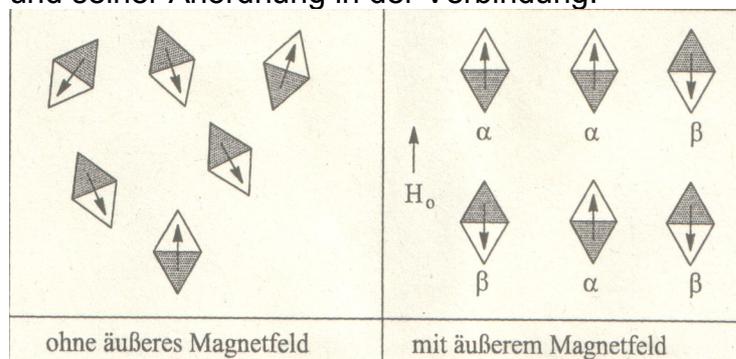
### Allgemeines zur Theorie

Protonen besitzen ebenso wie Elektronen einen eigenen Spin (Drehung um die eigene Achse). Allerdings gibt es mehrere Möglichkeiten als beim Elektron, das ja nur 2 Zustände kennt. Gemessen werden alle Elemente, die eine ungerade Anzahl von Protonen und/oder Neutronen, da nur sie einen Kernspin besitzen. Dazu gehören auch Deuterium und  $^{14}\text{N}$ , da sie eine ungerade Anzahl an Neutronen haben.

Tab. 2.15: NMR-Aktivität und natürliches Vorkommen ausgewählter Kerne

Kern	Kernspin	NMR aktiv	natürliches Vorkommen	Kern	Kernspin	NMR aktiv	natürliches Vorkommen
$^1\text{H}$	1/2	ja	99,985 %	$^{14}\text{N}$	1	ja	99,63 %
$^2\text{H}$	1	ja	0,015 %	$^{16}\text{O}$	0	nein	99,759 %
$^{12}\text{C}$	0	nein	99,63 %	$^{19}\text{F}$	1/2	ja	100 %
$^{13}\text{C}$	1/2	ja	0,37 %	$^{31}\text{P}$	1/2	ja	100 %

Die Kerne verhalten sich im Prinzip wie kleine Stabmagneten und sind völlig ungerichtet. Im wesentlichen kommen sie im energiearmen  $\alpha$ -Zustand vor. Werden diese Kerne nun einem Magnetfeld ausgesetzt so ordnen sie sich entsprechend des Magnetfeldes aus. Die benötigte Feldstärke dafür ist abhängig von der Art des Kerns und seiner Anordnung in der Verbindung.



Außerdem kann man die Kerne mit Hilfe von Radiowellen in den energiereicheren  $\beta$ -Zustand (antiparallell) überführen.

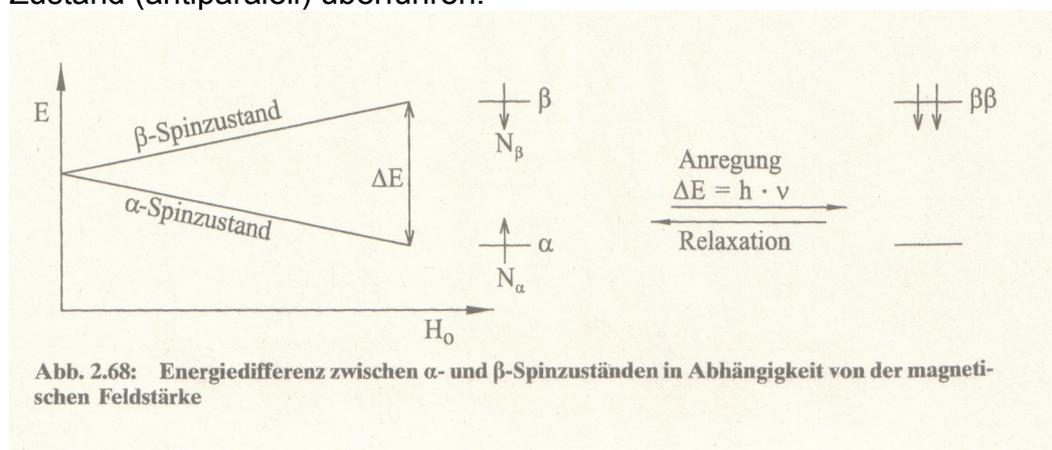


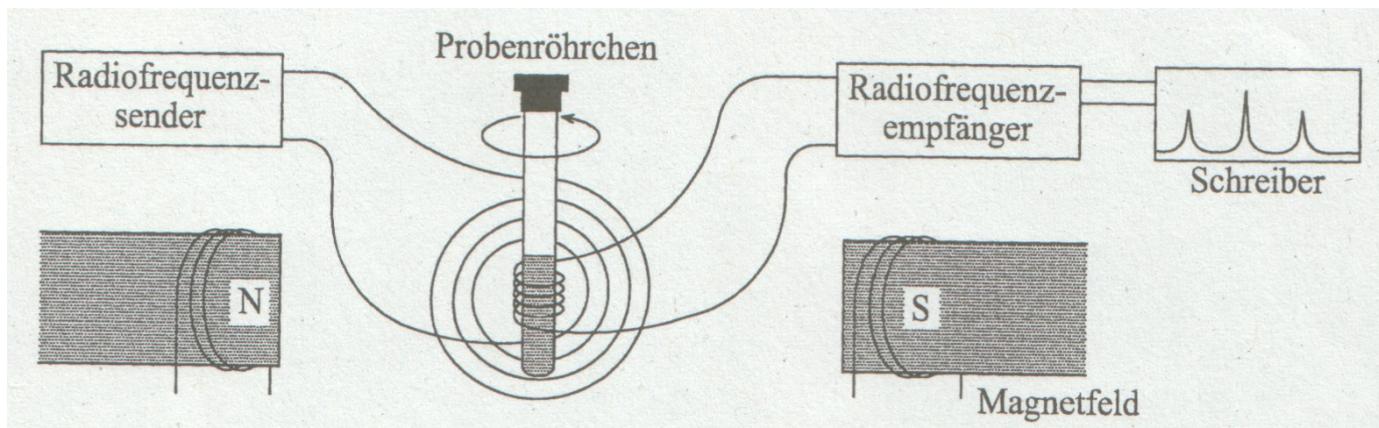
Abb. 2.68: Energiedifferenz zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Spinzuständen in Abhängigkeit von der magnetischen Feldstärke

Die Frequenz ist abhängig von dem angelegten Magnetfeld und der Art des Kerns. Der Kern absorbiert also eine bestimmte Frequenz aus dem Radiospektrum und es kommt zur Spinumkehr. Nach einiger Zeit erfolgt die Relaxation, d.h. der Kern kehrt in seine ursprüngliche Position zurück und emittiert ein Teil der Strahlung. Die Schwierigkeit der Messung besteht also darin, die restliche Strahlung wieder mit dem Empfänger aufzunehmen und auszuwerten. Dies ist sehr schwierig, da es sich um sehr schwache Signale handelt, die von einer Vielzahl umgebender Radiowellen, gestört wird.

### Zur Messung

Die Aufnahme der NMR Spektren erfolgt mit Hilfe eines Kernresonanzspektrometers. Im Prinzip besteht ein solches Gerät aus:

- Magneten zur Erzeugung eines homogenen Magnetfeldes der Stärke  $H_0$ , in das die zu untersuchende Probe eingebracht wird
- Probenhalter
- Radiofrequenzsender zur Bestrahlung der Probe mit elektromagnetischen Wellen der geeigneten Frequenz (Radiowellen)
- Radiofrequenzempfänger mit Schreiber und Integrator, der die von den Kernen absorbierte Energie misst und als NMR-Spektrum aufzeichnet.



Eine Einteilung der Spektrometer erfolgt nach ihrer Betriebsfrequenz. Handelsübliche Magnete weisen eine Feldstärke von 1,4 bis 15 Tesla auf. Die entsprechenden Frequenzen liegen zwischen 60 und 600 MHz. Die gelöste Probe wird in ein Glasröhrchen (ca. 18 cm lang, Durchmesser ca. 5 mm; Füllhöhe ca. 2-3 cm) im Magneten gebracht. Das Röhrchen rotiert im Magneten und ist von der Empfängerspule umgeben. Die Senderspule und Magnetfeld haben die gleiche Anordnung und befinden sich senkrecht zum Röhrchen.

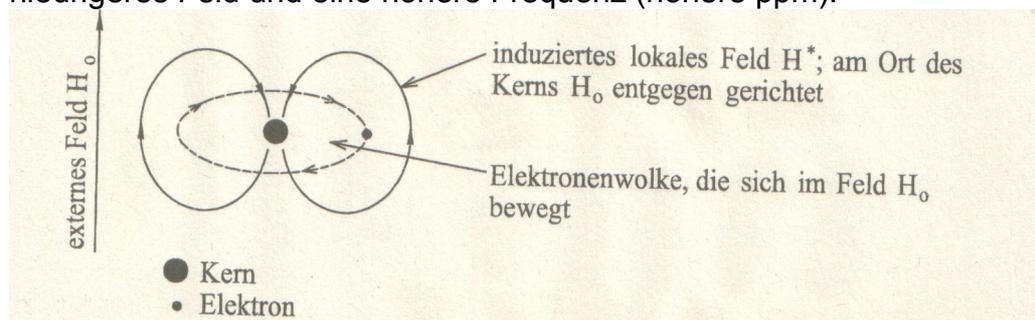
**Man unterscheidet 2 Verfahren:**

- Continuous-wave: Kurz auch CW oder Feld-sweep genannt, dabei hält man die Radiofrequenz konstant und ändert zur Aufnahme des NMR kontinuierlich die Feldstärke des Magnetfeldes
- Fourier-Transformations-Spektrometer: Kurz FT oder Frequenz-sweep genannt, hierbei wird die Feldstärke konstant gehalten und die Frequenz des Radiosenders variiert.

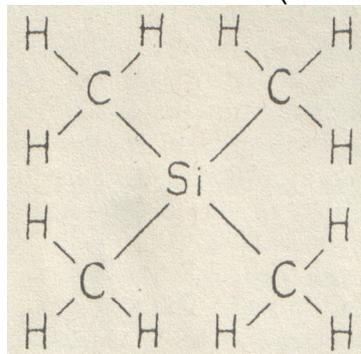
**Zur Auswertung**

Je nach Lage des Kerns kommt es zur so genannten chemischen Verschiebung. Um den Kern befinden sich Elektronen (sowohl die eigenen als auch die der anderen Kerne). Legt man nun ein elektrisches Feld an, so stören die eigenen Felder der Elektronen die Messung. Man muss zur Ausrichtung der Kerne ein höheres Feld erzeugen. Man spricht auch von einer Abschirmung des Kerns. Die Frequenz hingegen wird niedriger (ppm wird kleiner).

Umgekehrt gibt es umgebende Atome mit einer starken Anziehungskraft auf Elektronen (z.B. Halogene), sie entschirmen den Kern und man braucht ein niedrigeres Feld und eine höhere Frequenz (höhere ppm).



Alle Untersuchungen finden im Vergleich zu einer Referenzsubstanz (innerer Standard zu 1% in der Probelösung), dem TMS (Tetramethylsilan), statt. Das TMS hat man willkürlich null ppm gesetzt, es ist die Substanz, welche einen Kern am meisten abschirmt (bei H-NMR!!).



Die chemische Verschiebung gibt also Hinweise auf die Art und evtl. Anzahl der Nachbaratome. Es gibt Tabellen in denen man die chemische Verschiebung nachschlagen und dann auf Art und evtl. Anzahl der enthaltenen Gruppen/Atome schließen kann.

Durch Integration lässt sich die Anzahl der Kerne ermitteln z.B. Anzahl der H-Atome bei der H-NMR.

Des Weiteren gibt es noch die Spin-Spin Kopplung. Dies ist ein sehr kompliziertes Feld. Es sei soviel gesagt, dass sich die einzelnen gleichen Kerne gegenseitig beeinflussen. Dabei kommt es zur Aufspaltung von Signalen. So erzeugt beispielsweise eine CH<sub>3</sub>-Gruppe im Chlorethan ein anderes Signal als eine CH<sub>2</sub>-Gruppe. **Ausgehend vom benachbarten C-Atom ergeben:**

CH = Dublett

CH<sub>2</sub> = Triplett

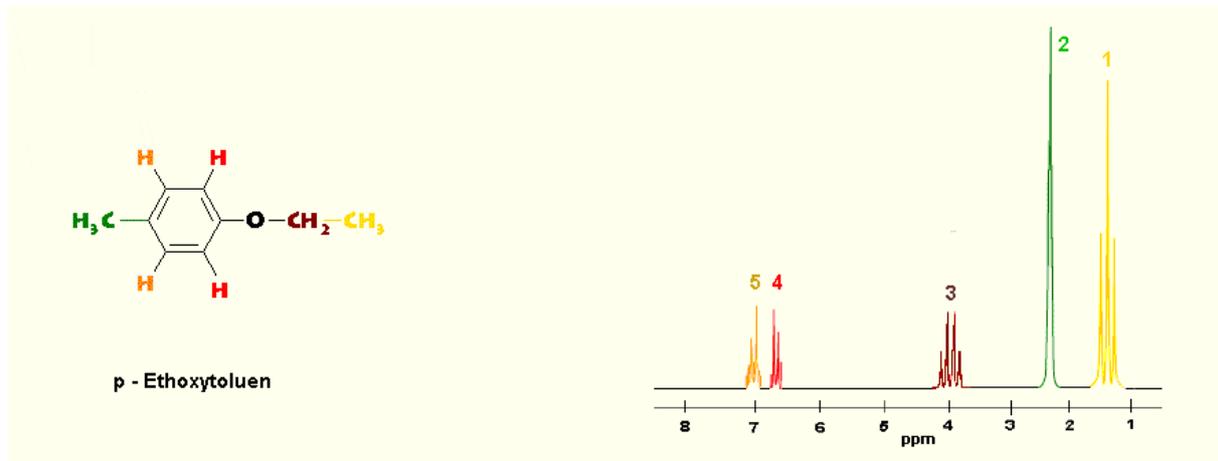
CH<sub>3</sub> = Quartett

Mehr als 3 H-Atome = Anzahl der H-Atome des Nachbaratoms +1

### **Sonstige Hinweise:**

Als Lösungsmittel werden in der H-NMR wasserfreie bzw. deuterierte Lösungsmittel verwendet (Deuterobenzol, Deuteroaceton, usw.). Die zur Messung von NMR benötigten Substanzmengen liegen zwischen 0,1 und 50 mg.

## Zur Interpretation



Signal 1: erzeugt die benachbarte CH<sub>2</sub> Gruppe ein Triplett

Signal 3 : erzeugt die benachbarte CH<sub>3</sub> Gruppe ein Quartett

Signal 2 : erzeugt die CH<sub>3</sub> Gruppe ein Singulett, da über drei Bindungen kein benachbartes H vorhanden ist.

Signal 4 und 5 erzeugen Multipletts, da sie doppelt vorkommen und aromatische Protonen sind.

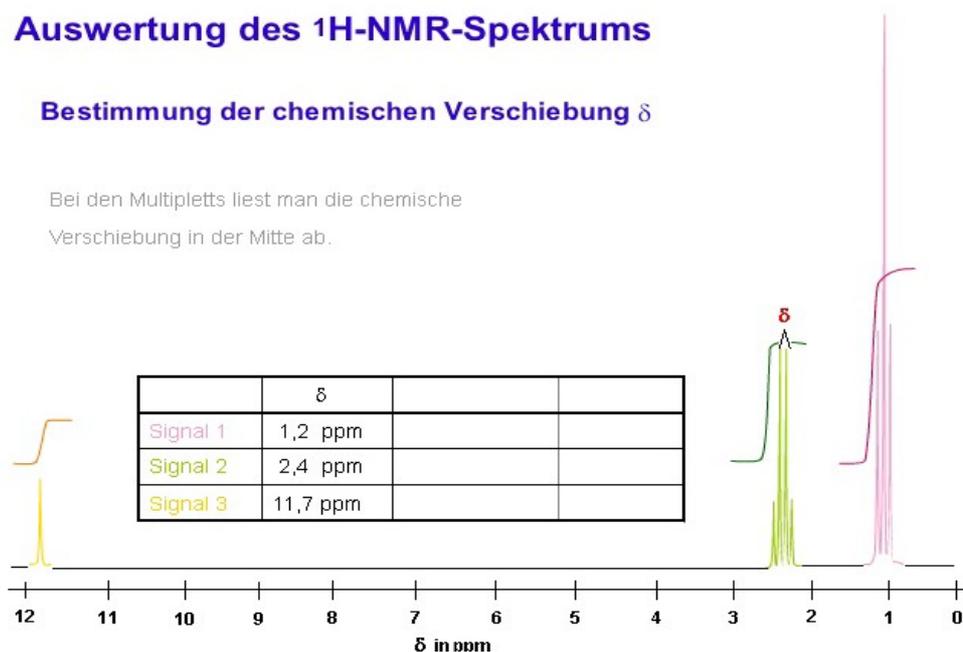
Signal	1	2	3	4	5
<b>δ in ppm</b>	1,38	2,27	3,98	6,79	7,05
<b>Multiplizität</b>	Triplett	Singulett	Quadruplett	Multipliett höherer Ordnung	Multipliett höherer Ordnung
<b>Intensitätsverhältnis</b>	3	3	2	2	2

## Weiteres Beispiel:

### Auswertung des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums

#### Bestimmung der chemischen Verschiebung δ

Bei den Multipletts liest man die chemische Verschiebung in der Mitte ab.

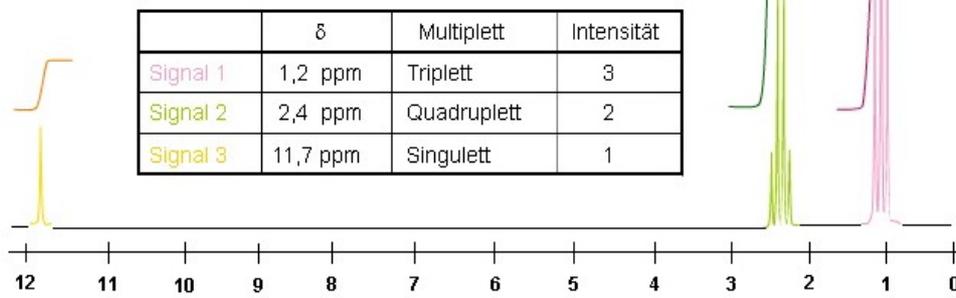


## Auswertung des $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums

### Bestimmung der Strukturformel

#### Informationen aus Signal 1:

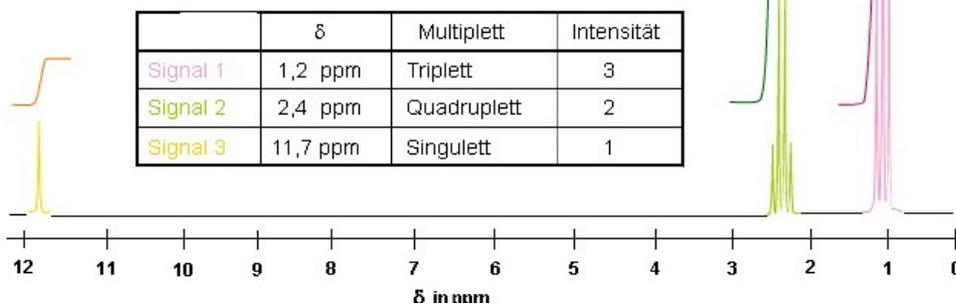
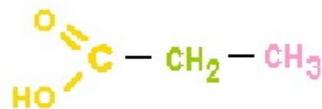
- integrale Intensität 3 -> 3 Protonen  
Triplett -> in Nachbarschaft befindet sich eine Gruppe mit 2 Protonen (z.B.  $\text{CH}_2$ -Gruppe)  
 $\delta = 1,2 \text{ ppm}$  -> evtl.  $\text{CH}_3$ -Gruppe



## Auswertung des $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums

### Bestimmung der Strukturformel

#### Strukturvorstellung:



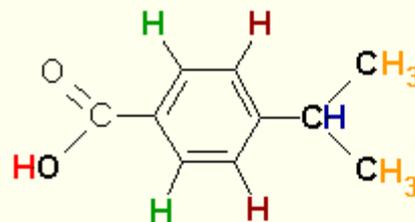
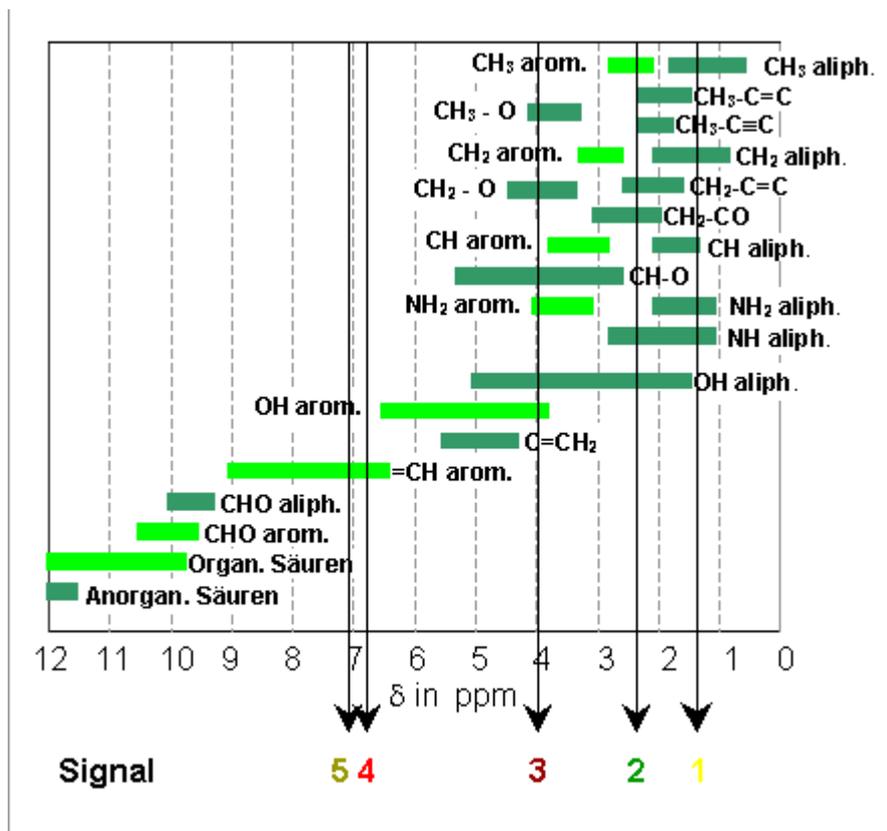


Abb.1

