



## **Protonen - NMR (Kernspinresonanz)**

**Einführung in einfache Versuche am Varian EM 360  
mit Tecmag LapNMR Upgrade**

## **Inhalt**

1. Einleitung
2. Kurze Einführung in die Grundlagen der NMR
  - 2.1 Wasserstoffatome als kleine Magneten
  - 2.2 Die Umgebung der Wasserstoffatome
  - 2.3. Eigenschaften eines NMR-Spektrums
    - 2.3.1 Die Peaks
  - 2.4. Der Standard der Protonen NMR - TMS
  - 2.5 Die chemische Verschiebung
  - 2.6 Lösungsmittel für die NMR Spektroskopie
  - 2.7 Niedrig aufgelöste (low resolution) NMR-Spektren
    - 2.7.1 Die Anzahl der Peaks
    - 2.7.2 Die Flächen unter den Peaks
    - 2.7.3 Chemische Verschiebungen benutzen
  - 2.8 Hoch aufgelöste (high resolution) NMR-Spektren
  - 2.9 Interpretation eines Hochauflösungs Spektrums: die n+1 Regel
    - 2.9.1 Alkohole
    - 2.9.2 Äquivalente Wasserstoffatome
  - 2.10 Integration
3. Praktische NMR
  - 3.1. Ziel und Übersicht
  - 3.2 Spektrometer in Betrieb nehmen
  - 3.3. Magnet shimmen
  - 3.4 NMR Spektrum aufnehmen
    - 3.4.1. Grundsätzliches
    - 3.4.2. Das Experiment (FID aufnehmen)
    - 3.4.3. Datenverarbeitung

- 4. Grundlagen des NMR-Experiments
  - 4.1. Kernspin
  - 4.2. Verhalten der Kerne im statischen magnetischen Feld
  - 4.3. Energieniveaus
  - 4.4. Kernresonanz
    - 4.4.1. Klassische und Quantenmechanische Sichtweise
  - 4.5. Kontinuierliche NMR (CW-Verfahren) – das alte EM 360
  - 4.6. Impuls-NMR (Fourier-NMR)
    - 4.6.1. Impulswinkel
    - 4.6.2. Relaxation
    - 4.6.3. Zeit- und Frequenzdomäne
    - 4.6.4. Spektrenakkumulation
    - 4.6.5. Was unterscheidet NMR-Spektrometer von anderen Spektrometern
- 5. Analyse von Protonenresonanzspektren in diamagnetischen Flüssigkeiten
  - 5.1. Einfluss der Umgebung des betrachteten Kerns
  - 5.2. Die  $\delta$  -Skala
  - 5.3. Spin - Spin - Kopplung
    - 5.3.1. Kopplung mit einem Nachbarkern
    - 5.3.2. Kopplung mit zwei chemisch äquivalenten Kernen
    - 5.3.3. Kopplung mit mehreren äquivalenten Kernen
    - 5.3.4. Kopplung zwischen nicht-äquivalenten Kernen
  - 5.4. Intensitäten
- 6. Literaturhinweise

## **1. Einleitung**

1946 gelang den beiden Arbeitsgruppen Bloch, Hansen und Packard sowie Purcell, Torrey und Pound unabhängig voneinander der erste Nachweis von Kernresonanz-Signalen. Für die Entdeckung wurden Bloch und Purcell 1952 gemeinsam mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet. Seither entwickelte sich die NMR-Spektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance) zu einem für Chemiker, Biochemiker, Biologen, Physiker und neuerdings auch für Mediziner unentbehrlichen Werkzeug. Wie gerade die neuen Verfahren der letzten Jahre beweisen, ist die Entwicklung auch nach über 60 Jahren noch längst nicht abgeschlossen.

Diese Anleitung will eine Antwort darauf geben, weshalb die NMR-Spektroskopie speziell für den Chemiker zur (vielleicht) wichtigsten spektroskopischen Methode wurde.

Hauptanwendungsgebiet der NMR-Spektroskopie ist die Strukturaufklärung von Molekülen. Um die entsprechenden Informationen zu gewinnen, misst, analysiert und interpretiert man hochaufgelöste NMR-Spektren, die von niederviskosen Flüssigkeiten aufgenommen wurden. Untersuchungen an Festkörpern sind zwar ebenfalls möglich, doch erfordern sie völlig andere Aufnahmetechniken und zum Teil eine andere Interpretation.

## 2. Kurze Einführung in die Grundlagen der NMR

Dieses Kapitel beschreibt, was ein Protonen-NMR-Spektrum ist, und warum es nützliche Informationen über Wasserstoffatome in organischen Molekülen enthält. Eine ausführlichere Beschreibung des NMR Experiments findet sich im Kapitel 4.

Grundlage der NMR sind die magnetischen Eigenschaften von Atomkernen. Hier konzentrieren wir uns nur auf das magnetische Verhalten von Wasserstoffkernen – also auf Protonen-NMR oder  $^1\text{H}$ -NMR.

### 2.1. Wasserstoffatome als kleine Magneten

Hat man eine Kompassnadel, dann richtet sie sich normalerweise nach dem Erdmagnetfeld, und zwar mit dem nach Norden zeigenden Ende nach Norden (Abb. 1). Angenommen sie wäre nicht in ihrem Gehäuse eingeschlossen, dann könnte man die Nadel mit dem Finger herumdrehen sodass sie nach Süden zeigt. Sie wird sich also entgegen dem Magnetfeld der Erden ausrichten.

Gegen das Erdmagnetfeld gerichtet, ist die Kompassnadel sehr instabil, und sobald man sie wieder loslässt, wird sie sich zurück in ihre stabile Lage drehen.

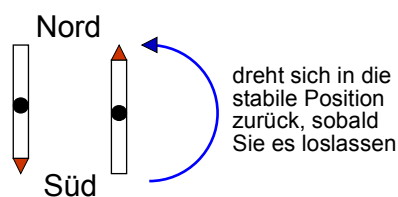
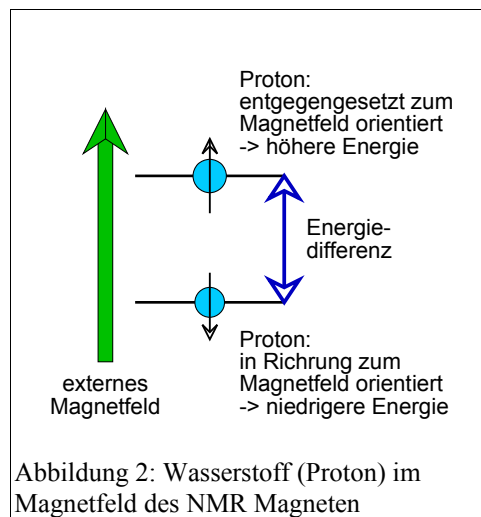


Abbildung 1: Kompassnadel im Magnetfeld der Erde

Wasserstoffkerne (Protonen) verhalten sich auch wie kleine Magnete und ein Wasserstoffkern kann auch in einem externen Magnetfeld ausgerichtet werden. Auch hier ist die Ausrichtung gegen das Feld weniger stabil (bei einer höheren Energie).

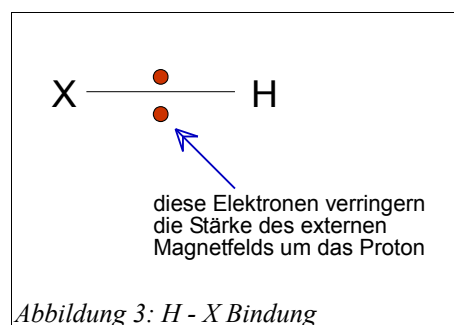
Es ist möglich, ihn vom stabileren in den weniger stabilen Zustand zu bringen, indem man ihm genau die richtige Menge an Energie zuführt (Abb. 2). Die Energie die man braucht, um diese Bewegung zu erreichen hängt von der Stärke des benutzten externen Magnetfeldes ab, bewegt sich aber normalerweise in der Größenordnung der Energie, die man in Radiowellen findet. Das sind Frequenzen zwischen 60 MHz und 900 MHz (NDR sendet zwischen 92-95MHz).



Diese Bewegung der Protonen von einer magnetischen Ausrichtung in die andere die durch Radiowellen hervorgerufen wird, wird Resonanz genannt - magnetische Resonanz (engl. NMR- nuclear magnetic resonance)

## 2.2 Die Umgebung der Wasserstoffatome

Was wir bis jetzt gesagt haben würde auf ein einzelnes Proton zutreffen, aber echte Protonen haben immer andere Dinge um sich herum – besonders Elektronen. Der Effekt der Elektronen ist es, die Größe des externen Magnetfeldes welches die Wasserstoffkerne „spüren“ herabzusetzen. Angenommen, man benutzt ein Magnetfeld von 1,41 T (Tesla), und man hat die Radiofrequenz so eingestellt dass für ein einzelnes isoliertes Proton die Resonanzbedingung erfüllt ist (60,00 MHz).

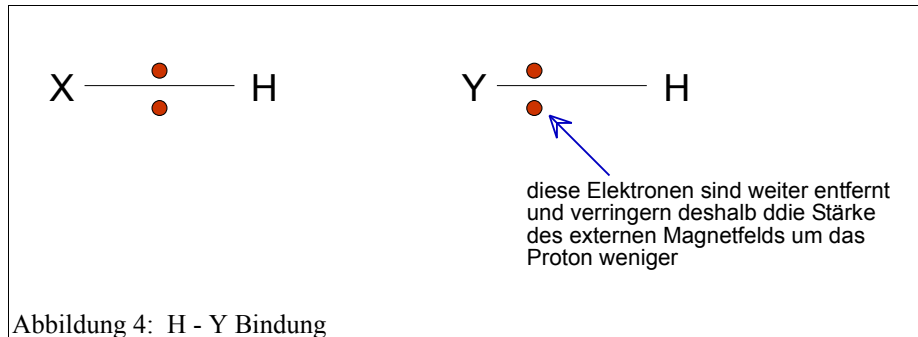


Wenn man das isolierte Proton durch eines ersetzt, das mit dem Atom X (Abb. 3) verbunden ist, dann würde es nicht mehr bei 60,00MHz in Resonanz sein (d.h. Bei 60MHz nicht mehr von einer magnetischen Ausrichtung in die andere springen). Die Resonanzbedingungen hängen davon ab, ob man exakt die richtige Kombination von externem Magnetfeld und Radiofrequenz hat.

Wie würde man die Resonanzbedingungen wieder herstellen? Man müsste die Radiofrequenz vorsichtig

anpassen um so den Effekt der Elektronen zu kompensieren.

Nun nehmen wir an, dass der Wasserstoff mit etwas elektronegativerem verbunden ist – mit dem Atom Y (Abb. 4). Die Elektronen in der Verbindung wähen weiter vom Wasserstoffkern entfernt, und würden so weniger Einfluss auf das, den Wasserstoff umgebende, Magnetfeld haben.



**Für Experten:** Elektronegativität ist das Maß der Fähigkeit eines Atoms, Elektronenpaare anzuziehen.

Die Radiofrequenz die für die Resonanzbedingung erforderlich ist, wird also in der Nähe der Frequenz für das isolierte Proton liegen. Auch kleine Unterschiede in der Elektronegativität der gebundenen Atome oder Atomgruppen machen einen Unterschied für das Magnetfeld welches gebraucht wird, um die Resonanzbedingung zu erfüllen.

Für eine gegebene Radiofrequenz (z.B. 60 MHz) wird jedes Wasserstoffatom ein etwas anderes Magnetfeld brauchen, um in Resonanz gebracht zu werden. Das ist abhängig davon, mit welchem Atomen es genau es verbunden ist - mit anderen Worten ist das benötigte Magnetfeld (oder die benötigte Frequenz) ein praktischer Sensor für die Umgebung von Atomen in Molekülen.

In modernen NMR Spektrometern ist das Magnetfeld konstant und man verwendet einen sehr kurzen Radiofrequenzimpuls um für alle Protonen in einer Probe die Resonanzbedingung gleichzeitig zu erfüllen. Ein 60MHz Impuls von 1 $\mu$ s (eine millionstel Sekunde) Länge kann alle Protonen von 59,5MHz bis 60,5MHz anregen. Die Resonanzfrequenzen von Protonen bei 60MHz liegen alle innerhalb von ca. 10kHz (59,995-60,005MHz).

Der Radiofrequenzimpuls führt also dazu, das die Protonen sich von einem energiearmen in einen energiereicheren Zustand bewegen. Ist der Impuls zu Ende kehren sie sofort wieder in den energiearmen Zustand zurück und strahlen die freigewordene Energie als Radiofrequenz wieder ab. Und zwar jedes Proton mit der Frequenz die seiner Abschirmung durch die umgebenden Elektronen entspricht. Das Spektrometer nimmt also ein diskretes Frequenzgemisch der verschiedenen in einer Probe enthaltenen Protonen auf. Das wird FID genannt.

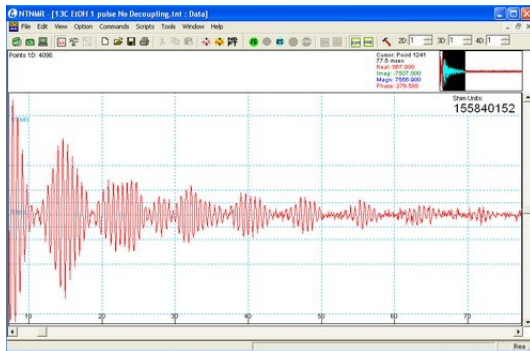


Abbildung 5: FID (Zeitbereich)

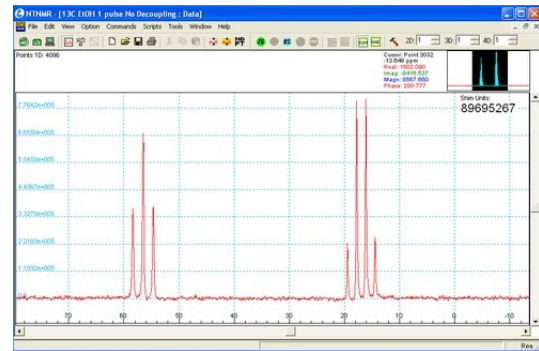


Abbildung 6: Spektrum (Frequenzbereich)

Wir können den FID in Abb. 5 jedoch nicht direkt analysieren, da wir gewohnt sind, ein Spektrum immer im Frequenzbereich und nicht in der Zeitbereich zu interpretieren. Beide Spektren lassen sich aber durch eine mathematische Operation, die Fourier-Transformation (FT), ineinander umrechnen (Abb. 6).

## 2.3. Eigenschaften eines NMR-Spektrums

Ein einfaches NMR-Spektrum (Abb. 8) sieht so aus:

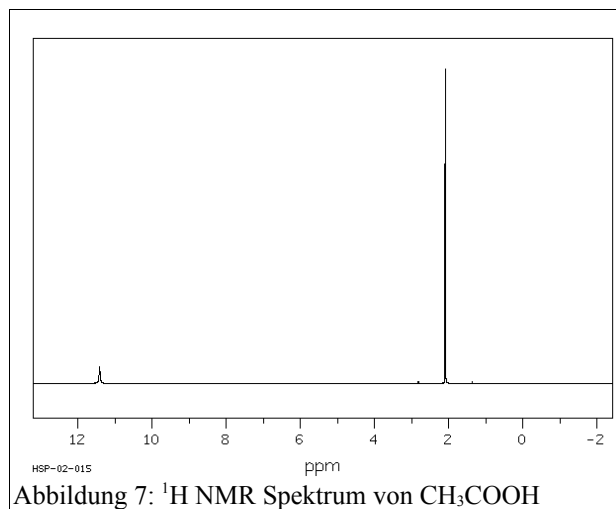


Abbildung 7:  $^1\text{H}$  NMR Spektrum von  $\text{CH}_3\text{COOH}$

### 2.3.1 Die Peaks

Es gibt im Spektrum in Abb. 7 zwei Peaks, weil es zwei verschiedene Umgebungen für die Wasserstoffe gibt – in der  $\text{CH}_3$  Gruppe und in der  $\text{COOH}$  Gruppe. Sie befinden sich an unterschiedlichen Stellen im Spektrum, weil sie etwas andere Magnetfelder brauchen um bei einer bestimmten Radiofrequenz in Schwingung versetzt zu werden.

Die Größe der beiden Peaks geben wichtige Informationen über die Anzahl der Wasserstoffatome in der

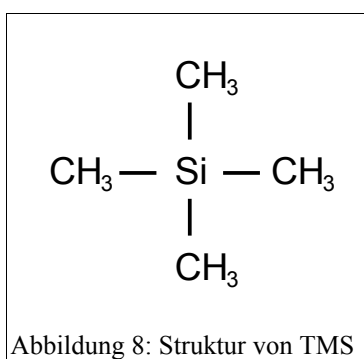


jeweiligen Umgebung. Nicht die Höhe der Peaks ist wichtig, sondern das Verhältnis der Flächen unter den Peaks. Wenn man in dem Diagramm oben die Flächen messen könnte, würde man herausfinden, dass sie im Verhältnis von 3 (für den größeren Peak) zu 1 (für den kleineren Peak) stehen.

Das zeigt ein Verhältnis von 3:1 der Wasserstoffatome in den beiden Umgebungen – was genau das zu erwartende Ergebnis für  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ist .

## 2.4. Der Standard der Protonen NMR - TMS

Bevor wir die Bedeutung der horizontalen Skala erklären müssen wir den Fakt erklären, das sie einen Nullpunkt hat – am rechten Ende der Skala. Die Null ist dort wo ein Peak für *Tetramethylsilane* - auch **TMS** (Abb. 8) sein würde. Alles andere ist davon abhängig.



Es gibt NMR Spektren, die den zu TMS gehörigen Peaks zeigen (bei Null), und andere, die ihn weglassen. Wenn man ein Spektrum analysieren muss, das einen Peaks bei Null hat, kann man ihn ignorieren kann, da es der TMS Peak ist.

TMS ist aus vielen Gründen als Standard ausgewählt worden. Die wichtigsten sind:

- Es hat 12 Wasserstoffatome in exakt der gleichen Umgebung. Sie hängen mit exakt den selben Atomen auf exakt die gleiche Weise zusammen. Das hat einen Einzelpeak zur Folge, aber es ist auch ein starker Peak (weil es viele Wasserstoffatome gibt).
- Die Elektronen in den C-H Verbindungen hängen enger mit den Wasserstoffen zusammen als in irgendeiner anderen Verbindung. Das heißt, dass diese Wasserstoffkerne größtenteils vor dem externen Magnetfeld geschützt sind. Das hat zur Folge das der TMS einen Peak auf der ganz rechten Seite produziert. Fast alle anderen Peaks liegen links davon.

## 2.5 Die chemische Verschiebung

Die horizontale Skala ist die „ $\delta$  (ppm)“ Skala. „ $\delta$ “ wird **chemische Verschiebung** genannt und in Teile pro Million – ppm (Part per Million) gemessen.

Ein Peak einer chemischen Verschiebung von z.B. 2.0 heißt, dass die Wasserstoffatome, die diesen Peak erzeugen, *zwei Millionstel weniger* als das von TMS produzierte Feld brauchen.

## 2.6 Lösungsmittel für die NMR Spektroskopie

NMR Spektren werden normalerweise mit Lösungen der zu untersuchenden Substanz gemessen. Es ist wichtig, dass die Lösungen selbst keine einfachen Wasserstoffatome enthalten, weil sie die Peaks im Spektrum verfälschen würden.

Es gibt zwei Wege, das zu verhindern. Man kann eine Lösung wie Tetrachlormethan,  $\text{CCl}_4$ , die keinen einzigen Wasserstoff enthält, benutzen, oder man benutzt eine Lösung, in der normale Wasserstoffatome durch ihre Isotope ersetzt werden, Deuterium – zum Beispiel,  $\text{CDCl}_3$  anstelle von  $\text{CHCl}_3$ .

Deuteriumatome haben völlig andere Magneteigenschaften als normaler Wasserstoff, sodass sie keine Peaks in den Gebieten produzieren, die wir uns anschauen.

**Für Experten:** Einige Bücher behaupten, dass Deuteriumatome kein eigenes magnetisches Moment haben. Das stimmt nicht – sie haben eines, aber das ist schwächer als das von normalen Wasserstoffatomen.

## 2.7 Niedrig aufgelöste (low resolution) NMR-Spektren

Niedrig aufgelöste NMR-Spektren erhält man in Magneten mit einer schlechten Homogenität, oder in einem ganz schlecht geschimten Magneten (vgl. Kapitel 3.3). Es gilt folgendes:

- Die Anzahl der Peaks zeigt die Anzahl der unterschiedlichen Umgebungen, in denen sich die Wasserstoffatome befinden.
- Das Verhältnis der Flächen unter den Peaks zeigt die Anzahl der Wasserstoffatome in jeder dieser Umgebungen.
- Die chemische Verschiebung gibt Ihnen wichtige Informationen über die Art der Umgebung, in der sich die Wasserstoffatome befinden.

### 2.7.1 Die Anzahl der Peaks

Jeder Peak steht für eine andere Umgebung der Wasserstoffatome im Molekül. In einem Methylpropan-Spektrum gibt es drei Peaks, weil es drei verschiedene Umgebungen für die Wasserstoffe gibt.

Wir erinnern uns, dass Methylpropan  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$  ist. Die Wasserstoffe in der  $\text{CH}_2$  Gruppe befinden sich offenbar in einer anderen Umgebung als die der  $\text{CH}_3$  Gruppen. Die beiden  $\text{CH}_3$  Gruppen sind nicht beide in der selben Umgebung. Eine ist mit einer  $\text{CH}_2$  Gruppe, die andere mit einem Wasserstoff verbunden.

### 2.7.2 Die Flächen unter den Peaks

Das Verhältnis der Flächen unter den Peaks gibt das Verhältnis der Anzahl der Wasserstoffe in den verschiedenen Umgebungen an. Im Fall des Methylpropan, stehen die Flächen in einem Verhältnis von 3:2:3 zu einander, was genau das ist, was man von den unterschiedlich platzierten  $\text{CH}_3$  Gruppen und der  $\text{CH}_2$  Gruppe erwartet. In  $^1\text{H}$ -NMR können Sie die Flächen mit Hilfe der funktion „Integration“ messen.

### 2.7.3 Chemische Verschiebungen benutzen

Die Position der Peaks gibt Ihnen wichtige Informationen darüber, in was für verschiedenen Gruppen sich die Wasserstoffe befinden. Die wichtigen Verschiebungen für die in Methylpropan vorhandenen Gruppen sind:

	Chemische Verschiebung (ppm)
R - $\text{CH}_3$	0,7 – 1,6
- O - $\text{CH}_3$	3,3 – 4,3
R - $\text{CH}_2$ - CO -	2,0 – 2,9

"R" steht für eine Alkylgruppe (wie Methyl, Ethyl, etc.)

Die Verschiebungen sind als Wertebereich angegeben. Die genaue Position variiert abhängig davon, was sich noch in der Nähe der einzelnen Gruppe im Molekül befindet.

Weitere chemische Verschiebungen sind in in Nachschlagewerken zu finden.

	Chemische Verschiebung (ppm)
- O - $\text{CH}_3$ oder - O - $\text{CH}_2$ -	3,3 , 4,3
H - CO -	9,0 – 10,0
- COOH	11,0 – 12,0

## 2.8 Hoch aufgelöste (high resolution) NMR-Spektren

In einem hochauflösendem Spektrum findet man charakteristische Aufspaltungen von NMR Peaks.

Für den Anfang, müssen sie nur diese Möglichkeiten kennen:

1 Peak	Singlet
2 Peaks in einer Gruppe	Doublet
3 Peaks in einer Gruppe	Triplet
4 Peaks in einer Gruppe	Quartet

Man kann aus einem hochauflösungs Spektrum genau die selben Ergebnisse bekommen wie von einem niedrig aufgelösten – man betrachtet einfach alle Peakgruppen so wie einzelne Peaks im niedrig aufgelösten Spektrum.

Aber die genaue Betrachtung der einzelnen Peaks in einer Gruppe gibt wichtige Zusatzinformationen.

## 2.9 Interpretation eines Hochauflösungs Spektrums: die n+1 Regel

Der Aufspaltung der Resonanzlinien (Peaks) gibt Auskunft über die Anzahl der Wasserstoffe, die mit dem Kohlenstoff (oder anderen Atomen) in der engsten Nachbarschaft verbunden sind.

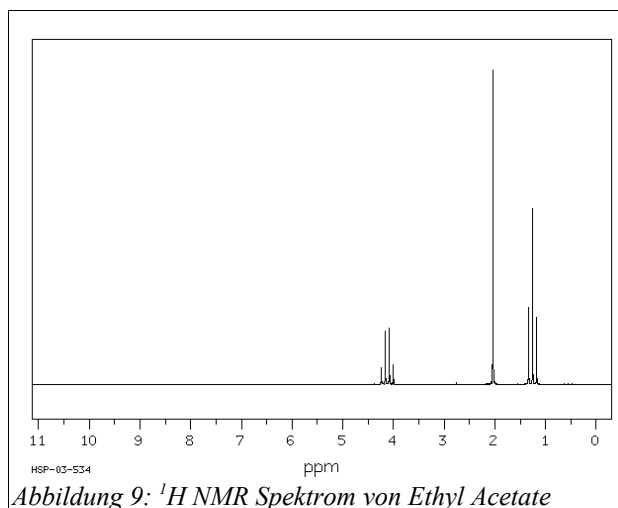
Die Anzahl der Sub-Peaks in einer Gruppe ist um eins größer (n+1 Regel) als die Anzahl der Wasserstoffatome an den benachbarten Kohlenstoffen.

**Für Experten:** das gilt nur unter der Voraussetzung das es nur ein Kohlenstoffatom (oder anderes Atom) mit Wasserstoffen in der Nachbarschaft gibt

Singlet	Neben Kohlenstoff ohne Verbindung mit Wasserstoff
Doublet	Neben einer CH Gruppe
Triplet	Neben einer CH <sub>2</sub> Gruppe
Quartet	Neben einer CH <sub>3</sub> Gruppe

### Benutzung der 1+n Regel:

Welche Informationen kann man aus dem NMR Spektrum in Abb. 9 herauslesen?



Angenommen, Sie wissen dass die Zusammensetzung oben die molekulare Formel  $C_4H_8O_2$  hat.

Behandeln wir es als erstes als ein niedrig aufgelöstes Spektrum: Da gibt es drei verschiedene Peak-Gruppen, also drei verschiedene Umgebungen für die Wasserstoffatome. Die Wasserstoffe in diesen Umgebungen stehen im Verhältnis 2:3:3. Damit es zusammen 8 Wasserstoffe ergibt, sind das eine  $CH_2$  Gruppe und zwei  $CH_3$  Gruppen.

Behandeln wir es als zweites als ein hoch aufgelöstes Spektrum: Wie ist das mit der Teilung?

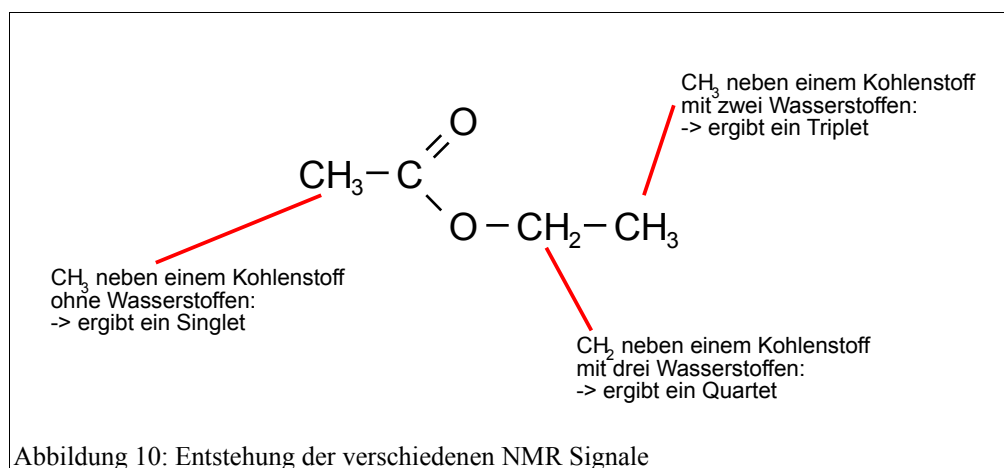
Die  $CH_2$  mit ca. 4.1 ppm ist ein Quartet. Das heißt das es der Nachbar eines Kohlenstoffes mit drei verbundenen Wasserstoffen - einer  $CH_3$  Gruppe.

Die  $CH_3$  mit ca. 1.3 ppm ist ein Triplet. Das muss der Nachbar einer  $CH_2$  Gruppe sein.

Die Kombination dieser beiden Peakgruppen – eine ein Quartet und die andere ein Triplet – ist typisch für die Ethylgruppe,  $CH_3-CH_2$ . Es kommt es sehr häufig vor. Lernen Sie, es zu erkennen!

Schließlich, die  $CH_3$  Gruppe mit ca. 2.0 ppm ist ein Singlet. Das heißt, das der benachbarte Kohlenstoff nicht mit Wasserstoff verbunden ist.

Also, wie ist das Molekül aufgebaut? Wenn Sie auch noch chemische Verschiebungs-Daten zu Rate ziehen können, Sie das Molekül in Abb. 10 ermitteln:



**Bemerkung:** Sie wissen, wie man die Informationen, aus einem NMR Spektrum herausholt, aber es ist oft nicht einfach, diese Informationen zusammen in einer endgültigen Formel zu formulieren. Sie brauchen nur Übung! Vergessen Sie nicht, auch die Informationen aus der chemischen Verschiebungs - Tabelle zu verwenden.

### 2.9.1 Alkohole

Wo ist der -O-H Peak? Es ist wirklich sehr verwirrend! Verschieden Gruppen geben völlig unterschiedliche chemische Verschiebungen für das Wasserstoffatom in der OH-Gruppe in Alkoholen – oft schwankend. Zum Beispiel:

- Das XY Data Book gibt 2.0 – 4.0 ppm an, aber das YX Textbuch zeigt einen Peak von 5.4 ppm
- Der OCR Data Sheet aus der Bibliothek sagt 3.5 – 5.5 ppm

- Ein zuverlässiges Lehrbuch der Organischen Chemie sagt 1.0 - 5.0, zeigt aber dann eine NMR Spektrum mit einem Peak für Ethanol von 6.1.
- Die SDBS Database gibt den -OH Peak in mit ca. 2.6ppm an.

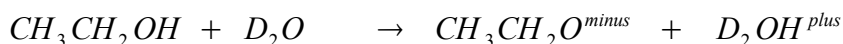
Es sieht so aus als wäre die Lage des -OH Signals abhängig von den Messbedingungen: z.B. welche Lösung benutzt wurde, die Konzentration und die Reinheit des Alkohols und besonders wie viel Wasser er enthält.

Ein cleverer Weg den -OH Peak zu erkennen:

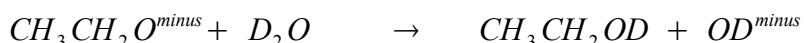
Wenn man ein NMR Spektrum für einen Alkohol wie Ethanol misst, und dann einige Tropfen Deuteriumoxid (D<sub>2</sub>O) zu der Lösung hinzufügt, dann noch einmal misst, wird der -OH- Peak verschwunden sein! Wenn man die beiden Spektren vergleicht, kann man schnell erkennen, welcher Peak zur -OH Gruppe gehört.

**Für Experten:** Deuteriumoxid (auch „schweres Wasser“) ist einfach nur Wasser, in dem die normalen <sup>1</sup>H Atome durch ihr Isotop ersetzt wurden: <sup>2</sup>H (oder Deuterium).

Der Grund für den Verlust des Peaks liegt in der Interaktion zwischen dem Deuterium und dem Alkohol. Alle Alkohole, so wie Ethanol, sind ein ganz, ganz kleines bisschen ätzend. Der Wasserstoff in der -OH Gruppe geht zu einem der offenen Paare in dem Sauerstoff des Wassermoleküls. Der Fakt, dass wir „schweres Wasser“ haben macht dabei keinen Unterschied.

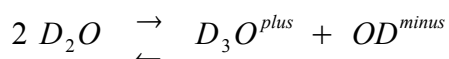


Der entstandene negative Ion geht oft wieder in ein einfaches Deuteriummolekül über um mit den Alkohol zu regenerieren. Dessen -OH Gruppe hat sich in eine -OD Gruppe verwandelt.

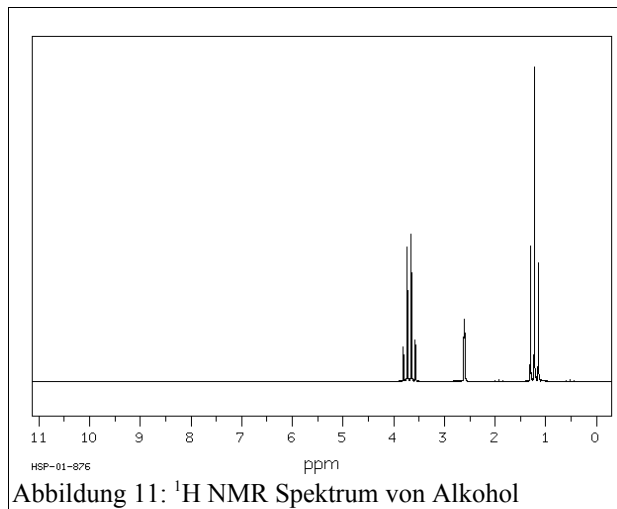


Deuterium produzieren keine Peaks in den selben Regionen eines NMR Spektrums wie normale Wasserstoffatome und sind deshalb nicht sichtbar.

Sie wundern sich vielleicht was mit den positiven Ionen in in der ersten Gleichung und OD- in der Zweiten passiert ist. Diese gehen im normalen Gleichgewicht, das immer existiert wenn Wasser da ist (schweres oder anderes) verloren.



Nicht nur wenn der Alkohol völlig frei von Wasser ist, auch die Wasserstoffe in der -OH Gruppe und alle Wasserstoffe am nächsten Kohlenstoff reagieren nicht und produzieren keinerlei Spaltung. Der -OH Peak ist ein Singlet und man braucht sich keine Sorgen über seinen Effekt auf die benachbarten Wasserstoffe zu machen.



Die linke Peakgruppe (Abb. 11) gehört zu einer  $\text{CH}_2$  Gruppe. Es ist ein Quartet wegen der drei Wasserstoffe neben der  $\text{CH}_3$  Gruppe. Man kann den Effekt des Wasserstoffs der  $-\text{OH}$  Gruppe vernachlässigen.

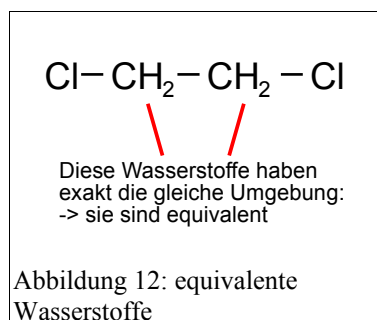
Ebenso ist der  $-\text{OH}$  Peak in der Mitte des Spektrums ein Singlet. Es hat sich wegen dem Einfluss der  $\text{CH}_2$  Gruppe in ein Triplet verwandelt.

**Für Experten:** Der Grund dafür ist ein sehr komplexer. Es gibt einen sehr schnellen Austausch, der zwischen den Wasserstoffatomen der  $-\text{OH}$  Gruppe und anderen Wasser- oder Alkoholmolekülen stattfindet.

### 2.9.2 Äquivalente Wasserstoffatome

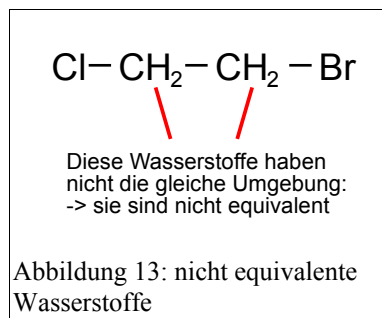
Wasserstoffatome, die an den gleichen Kohlenstoffatomen binden werden äquivalent genannt. Äquivalente Wasserstoffatome haben keinen Einfluss aufeinander – sodass ein Wasserstoffatom in einer  $\text{CH}_2$  Gruppe keine Aufspaltung im Spektrum verursacht.

Auch Wasserstoffatome neben Kohlenstoffatomen können auch äquivalent sein wenn sie exakt die gleiche Umgebung haben. Zum Beispiel Abb. 12:



Diese vier Wasserstoffatome sind genau äquivalent. Man würde einen einfachen Peak ohne jegliche Aufspaltungen bekommen.

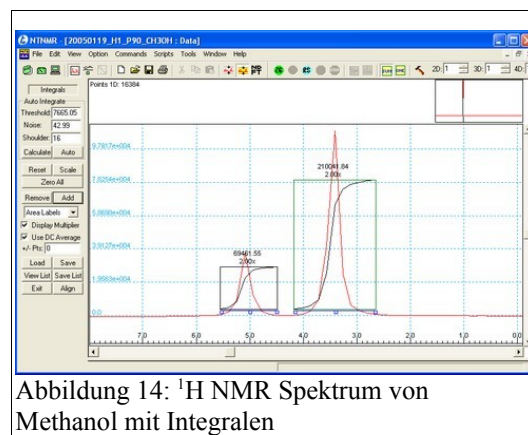
Man muss nur das Molekül etwas verändern und schon trifft das nicht mehr zu (Abb. 13).



Weil das Molekül nun an jedem Ende andere Atome hat, sind die Wasserstoffatome nicht länger in der gleichen Umgebung. Diese Verbindung würde zwei separate Peaks in einem niedrig aufgelösten NMR Spektrum zeigen. Das hochauflösende Spektrum würde zeigen, dass sich beide Peaks noch einmal in Triplets unterteilen – weil jeder neben einer anderen  $\text{CH}_2$  Gruppe liegt.

## 2.10 Integration

Eine Integratorspur ist eine vom Computer erzeugte Linie, die von einem NMR Spektrum überlagert wird. Im Spektrum in Abb. 14 (Methanol) ist die Integratorspur (die „S-Kurve“ im Rahmen) eingezeichnet.



### Was zeigt ein Integral?

Eine Integral misst die relativen Flächen unter den verschiedenen Peaks im Spektrum. Wenn das Integral eine Gruppe von Peaks kreuzt, gewinnt es an Höhe. Die gewonnene Höhe ist proportional zu der Fläche unter Peaks oder der Gruppen von Peaks. Diese Fläche wird in NTNMR am oberen Rand des Integrals angezeigt.

Zum Beispiel: Integral 1 hat die Fläche 69461 und Integral 2 die Fläche 210041. Dann wäre das Verhältnis 1:3. Das das Verhältnis der Wasserstoffatome in den zwei verschiedenen Umgebungen ist 1:3. Genauso wie es bei  $\text{CH}_3\text{-OH}$  (Methanol) zu erwarten ist.





### 3. Praktische NMR

#### 3.1. Ziel und Übersicht

Ziel dieses Kapitels ist es, an Hand eines einfachen Spektrums die grundlegenden Funktionen des EM360/LaNMR Spektrometers (Tecmag) kennen zu lernen.

Als Vorbereitung sollten die Grundlagen des NMR-Experimentes bekannt sein. Die vorangegangenen Kapitel sollen es dem Praktikanten erleichtern sich diese Grundkenntnisse anzueignen. Sie ist bewußt möglichst kurz und einfach gehalten, damit keine größeren Probleme bei der Vorbereitung entstehen.

Um ein NMR-Spektrum zu messen sind folgende Schritte notwendig:

1. Computer, Spektrometer-Konsole und Kompressor anschalten.
2. Magnet shimmen
3. die zu untersuchende Probe messen

Diese Schritte werden in den folgenden Kapiteln erläutert.

**Wichtig:** Alle in NTNMR auszuführenden Anweisungen sind *kursiv* gedruckt.

#### 3.2. Spektrometer in Betrieb nehmen

Nachdem der Computer, der Kompressor und die LapNMR-Konsole (Schalter auf der Rückseite) angeschaltet sind, wird die Spektrometersoftware NTNMR gestartet.

Das Programm steuert das Spektrometer, zeichnet die NMR-Daten auf und ermöglicht die Bearbeitung sowie das Drucken und speichern der NMR-Messungen.

Das Programm startet mit dem letzten Datensatz. Wurde dieser gelöscht so erscheint ein Hinweis.

Öffnen das Datensatzes für das Shimmen des Magneten:

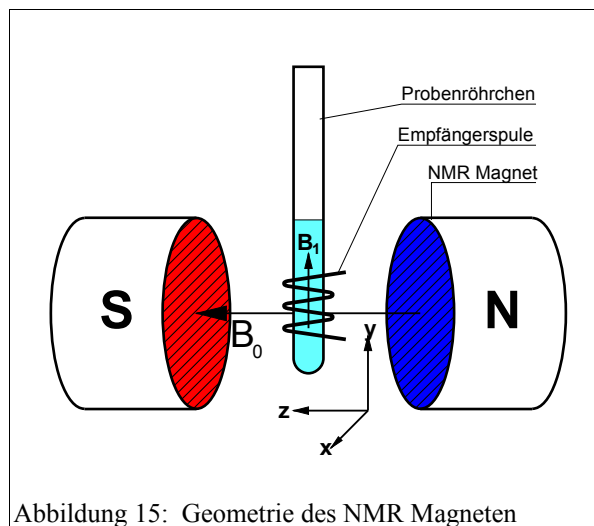
*File - open: im Verzeichniss „Data“ den File shim.tnt auswählen.*

In NTNMR werden in einem Datensatz (FID oder Spektrum) neben den NMR-Daten immer die Spektrometereinstellungen und das Pulsprogramm gespeichert.

#### 3.3. Magnet shimmen

Das Spektrometer benutzt einen thermostabilisierten Dauermagneten, dessen recht inhomogenes Feld durch geeignet angebrachte Zusatzspulen (Shimmspulen) korrigiert werden kann. Dies wird als „Shimmen“ bezeichnet. Das Grundfeld ist waagrecht (Abb. 15) orientiert, seine Richtung definiert die "z"-Achse. Diese Einstellung des Magneten ist ein wichtiger Teil der NMR-Messung, weil nur ein homogenes Magnetfeld eine gute Auflösung und damit brauchbare Spektren ermöglicht.

Es gibt am EM 360 acht verschiedene Möglichkeiten, das Magnetfeld mehr oder weniger stark zu beeinflussen. Die entsprechenden Einstellknöpfe befinden sich an der Frontseite der LapNMR-Konsole.



Dabei haben die unterschiedlichen Regler folgende Eigenschaften:

Regler	Eigenschaft
X-Gradient	Hier wird die Feldstärke im vorderen oder im hinteren Bereich angehoben
Y-Gradient	Hier wird die Feldstärke oben oder unten erhöht
Z-Gradient	Hier wird die Feldstärke rechts oder links erhöht
Y2-Krümmung	Felderhöhung in der Mitte oder dem Rand
XY, XZ, Y3, Y4	Dienen zur weiteren Verfeinerung der Einstellungen

Mit einer Wasserprobe, müssen die Einstellungen für das Magnetfeld vorgenommen werden. Hierbei ist darauf zu achten, dass die Regler Y COARSE und CURV. COARSE sowie 3rd und 4th im Betrieb mit Spinnen eingestellt werden müssen, ohne Spinnen werden die restlichen Einstellungen vorgenommen (X, Z, XY, YZ).

**WICHTIG: Bitte sehr vorsichtig mit den NMR-Röhrchen umgehen, da diese sehr teuer sind und einige der enthaltenen Substanzen giftig sind! Vorsichtig in den Probenkopf (im Magneten) einführen.**

Vorgehensweise :

1. Probe einführen
2. NTNMR *shim.tnt* mit „**RS**“ starten.
3. „NMR Röhrchen drehen“ anschalten
4. **Y COARSE** und **CURV. COARSE** sowie **3rd** und **4th + 4th BAL** so einstellen, daß ein möglichst langer FID entsteht. (so oft wiederholen bis keine weitere Änderung erfolgt)
5. „NMR Röhrchen drehen“ ausschalten

6. **X, Z, XY, YZ** einstellen wie bei 4.

Schritte 3 bis 6 wiederholen, bis keine weitere Verbesserung erzielt wird.

- Das Experiment mit „**STOP**“ (roter Button) anhalten.
- *Scans ID* auf 4 einstellen.
- Experiment mit „**ZG**“ starten.
- Nachdem die 4 Scans durchgelaufen sind den gemessenen FID unter einen anderen Namen speichern.
- mit *Commands – Transforms – Fourier Transformation* das Spektrum vom Zeitbereich in den Frequenzbereich transformieren.
- Phase korrigieren: *Option - Phase Adjustment* und dann auf *AutoPhase* klicken
- mit der Maus das Signal vergrößern. Die Linienbreite sollte mindestens 8Hz betragen.

**Es ist sehr wichtig, diese Aufgabe sehr sorgfältig durchzuführen, da alle weiteren Spektren von der hier erzielten Auflösung abhängen.**

### 3.4. NMR Spektrum aufnehmen

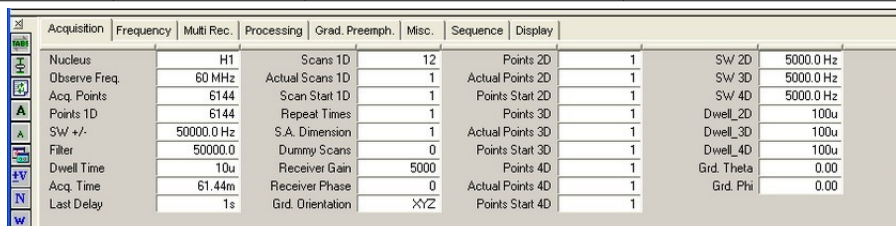
#### 3.4.1. Grundsätzliches

Einheiten werden in NTNMR in folgender Weise abgekürzt:

Sekunde	s	z.B.	10s
Millisekunde	m	z.B.	5m
Mikrosekunde	u	z.B.	2u

Die wichtigsten spektralen Parameter im Überblick:

Parameter	Name	Wo zu finden	Beschreibung/Wertebereich
NMR Frequenz	F1 Freq	Dashboard / Frequency	ca. 60MHz
Pulslänge des HF Impulses:	pw	Dashboard / Sequence	darf nie größer als 30µs (30us) sein
Anzahl der Datenpunkte	Acq.Points	Dashboard/Acquisition	1-32k
Abstand der Datenpunkte	Dwell Time	Dashboard/Acquisition	Legt die spektrale Aufnahmebreite fest. 1us bis 1ms
Wiederholzeit des Experiments	Last Delay	Dashboard/Acquisition	100m bis 140s
Anzahl der zu wiederholenden Experimente	Scans 1D	Dashboard/Acquisition	1 bis 10 <sup>6</sup> sinnvoll is maximal 100
Signalverstärkung der Konsole	Receiver Gain	Dashboard/Acquisition	1 bis 10000



Acquisition	Frequency	Multi Rec.	Processing	Grad. Preemph.	Misc.	Sequence	Display
Nucleus	H1	Scans 1D	12	Points 2D	1	SW 2D	5000.0 Hz
Observe Freq.	60 MHz	Actual Scans 1D	1	Actual Points 2D	1	SW 3D	5000.0 Hz
Acq. Points	6144	Scan Start 1D	1	Points Start 2D	1	SW 4D	5000.0 Hz
Points 1D	6144	Repeat Times	1	Points 3D	1	Dwell_2D	100u
SW +/-	50000.0 Hz	S.A. Dimension	1	Actual Points 3D	1	Dwell_3D	100u
Filter	50000.0	Dummy Scans	0	Points Start 3D	1	Dwell_4D	100u
Dwell Time	10u	Receiver Gain	5000	Points 4D	1	Grid. Theta	0.00
Acq. Time	61.44m	Receiver Phase	0	Actual Points 4D	1	Grid. Phi	0.00
Last Delay	1s	Grid. Orientation	XYZ	Points Start 4D	1		

#### 3.4.2. Das Experiment (FID aufnehmen)

Das NMR-Röhrchen mit der Probe in den Magneten einführen und „NMR Röhrchen drehen“ anschalten.

Öffnen eines allgemeinen Datensatzes für NMR-Messungen.

*File - open: im Verzeichniss „Data“ den File setup.tnt auswählen.*

Kontrollieren dass:

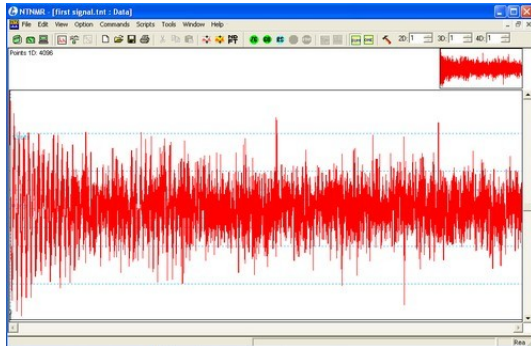
Pulslänge	ca. 3µs
Receiver Gain	ca. 100

Das Experiment mit **ZG** starten. ZG bedeutet: Zero Go (Datenspeicher löschen und Experiment starten)

Das Resultat wird ein wahrscheinlich schlechter FID sein, da die experimentellen Parameter noch nicht optimiert wurden.

Im folgenden wird gezeigt wie der FID durch Ändern der spektralen Parameter optimiert werden kann.

### 1. Intensität des FID ist zu gering



Receiver Gain erhöhen

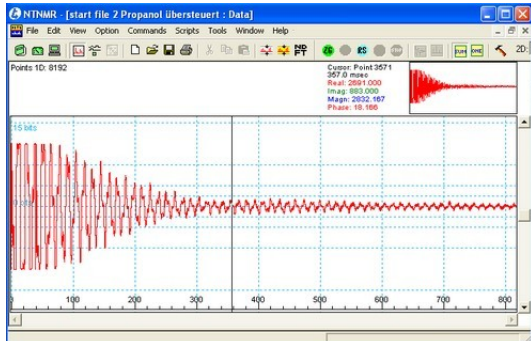
Pulslänge in Schritten von 1u ändern

Anzahl der Scans erhöhen

Probenkopf neu tunen

Konzentration der Probe erhöhen

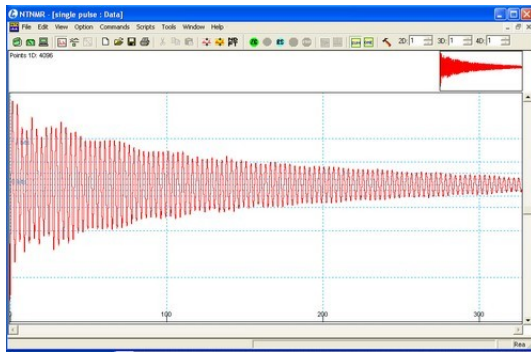
### 2. Die Intensität des FID ist zu groß



Receiver Gain verkleinern

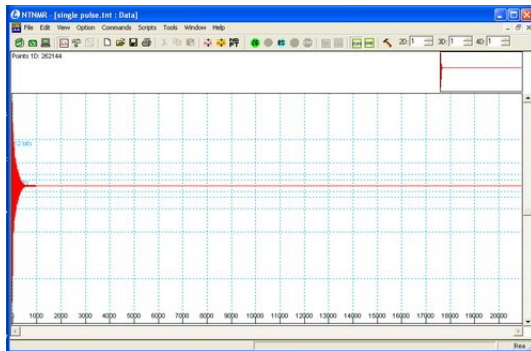
(Signal muß kleiner als 15Bit sein)

### 3. FID ist zu lang und wird abgeschnitten



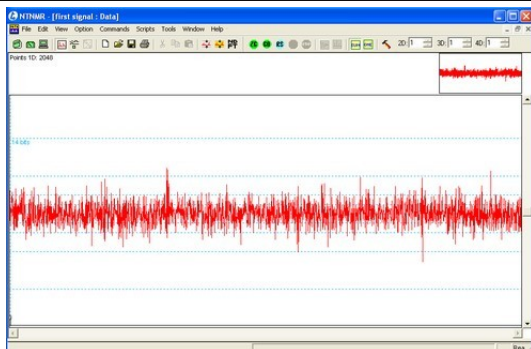
Dwell Time vergrößern  
Acq. Points erhöhen

#### 4. FID ist zu kurz



Dwell Time verkleinern  
Points 1D verkleinern

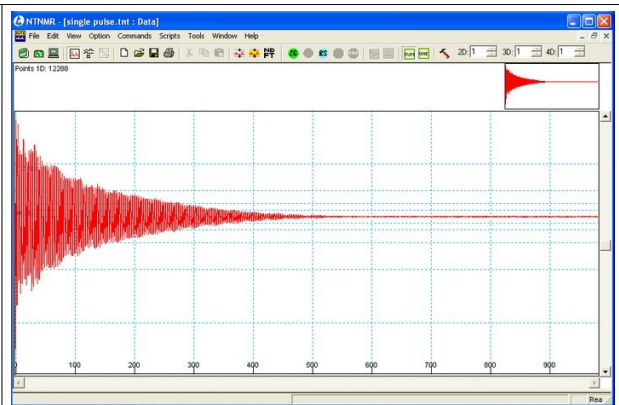
#### 5. Kein FID



Signal liegt außerhalb des spektralen Bereiches  
Dwell Time verkleinern  
Probenkopf neu tunen  
**Für Experten:** Loopback Test

## 6. FID OK!

Mit den optimierten Einstellungen kann der FID gemessen werden.



**Für Experten:** Für eine gleichmäßige Anregung aller Resonanzen muss die NMR-Frequenz des HF Pulses in der Mitte des Spektrums liegen. Das geschieht mit Hilfe eines Skripts (kleines Programm) wie folgt:

FID aufnehmen. Fouriertransformation. Cursor in die Mitte des Spektrums stellen (Mausklick). *Scripts – Acquisition Scripts – Set Obs Freq* Damit wird die NMR-Frequenz automatisch geändert.

Das Experiment mit der neuen NMR Frequenz starten

**Für Experten:** Probenkopf tunen:

Der vom Spektrometer gesendete Hochfrequenzimpuls (60MHz Radiofrequenz) wird vom Probenkopf in ein magnetisches Wechselfeld umgewandelt. Elektronisch stellt der Probenkopf einen Hochfrequenzschwingkreis bestehend aus einem Kondensator und einer Spule dar. Dieser Schwingkreis muss exakt auf die NMR-Frequenz abgestimmt (engl. Tuning) sein, um eine optimale Umwandlung des Hochfrequenzimpuls in das magnetische Wechselfeld zu gewährleisten. Hat sich durch Alterung oder Änderung der Temperatur das Magnetfeld  $B_0$  geändert, so ist damit auch eine Änderung der  $^1\text{H}$  Resonanzfrequenz verbunden. An der LapNMR-Konsole kann diese Frequenz einfach geändert werden (F1 Freq). Die Anpassung des Probenkopfes an die neue Resonanzfrequenz nennt man tunen.

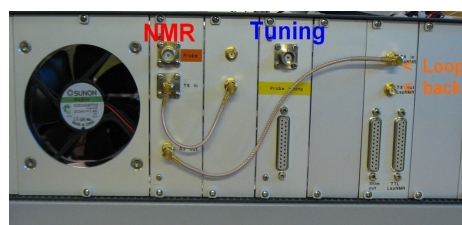


Abbildung 16: LapNMR Rückseite

Dazu wird der Datensatz *Tuning.tnt* geladen und das BNC-Kabel an der Rückseite der LapNMR-Konsole auf die Buchse „Tuning“ gesteckt (Abb. 16). Nach dem Starten von *Tuning.tnt* dreht man vorsichtig an der Tuning-Schraube (braun) des Probenkopfes und beobachtet die LED-Balkenanzeige. Die Anzeige



zeigt die vom Probenkopf reflektierte elektrische Leistung an. Der Probenkopf ist getunt wenn keine oder nur die grünen LED's leuchten. Danach ist der BNC-Stecker wieder an die Buchse „Probe“ zu stecken. Auch bei der Messung von leitfähigen Proben (z.B. hoher Salzgehalt) verschiebt sich die Resonanz des Probenkopfes und der Probenkopf muss getunt werden.

#### **Für Experten: Loopback-Test:**

Der Spektrometer-Loopback-Test dient zur Fehlersuche. Er testet die Spektrometerelektronik und gibt daher Auskunft ob ein Fehler am Probenkopf, Verbindungskabel, Verstärker oder in der Elektronik zu suchen ist. Dazu wird der Ausgang „TX out LapNMR“ über ein SMA-Kabel und einen 20dB Abschwächer (beides im Lieferumfang enthalten) mit dem Receiver-Eingang „RX in LapNMR“ verbunden. Anschließend wird der Datensatz in *C:/NTNMR/Data/test/loopbacks/Loopback\_F1.tnt* gestartet. Wenn nach einem Scan das folgende Bild (Abb. 17) erscheint ist die Konsole in Ordnung und der Fehler liegt am Probenkopf, dem Verbindungskabel oder dem Verstärker.

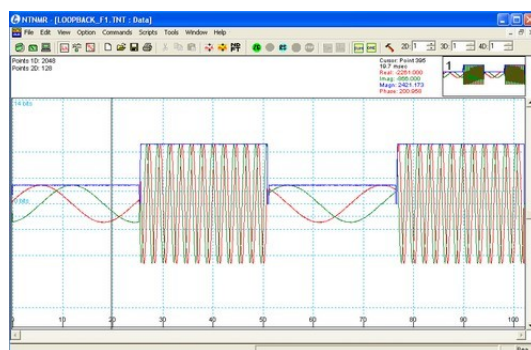


Abbildung 17: Erfolgreicher Loopback Test

#### **3.4.3. Datenverarbeitung**

Der gemessene FID ist als erstes unter einem eindeutigen Namen zu speichern! Die weitere Bearbeitung kann auf einen beliebigen Computer mit NTNMR erfolgen

Um ein Spektrum zu erhalten muss der FID wie folgt bearbeitet werden:

Fouriertransformation	<i>Commands – Transforms – Fourier Transformation</i>
Phasenkorrektur	<i>Option - Phase Adjustment</i>
Referenz festlegen	<i>mit dem Cursor auf die Spitze des TMS-Signal klicken.</i> <i>Dann: rechte Maustaste–Processing–Set Reference: Reference</i> <i>Value: 0</i> <i>Units: ppm</i>
Peak Picking	<i>Option - Peak Pick</i>
Integration	<i>Option - Integrals</i>
Archivierung/Druck	<i>File – Print (Setup)</i>

Danach muss das Spektrum wiederum unter einem eindeutigen Namen gespeichert werden.

## 4. Für Experten: Grundlagen des NMR-Experiments

Die folgenden Kapitel erläutern die Grundlagen der NMR Spektroskopie. Für die physikalischen und mathematischen Grundlagen wird auf die entsprechenden Fachbücher verwiesen.

### 4.1. Kernspin

Mit der NMR-Spektroskopie wird die Existenz ganz bestimmter Isotope verschiedener chemischer Elemente nachgewiesen. Es ist hierbei nicht nur möglich nachzuweisen, dass ein bestimmtes Element vorhanden ist, sondern auch in welcher Menge und in welcher chemischen Struktur dieses vorliegt.

Stellt man sich vor, dass der als kugelförmig angenommene Atomkern, um seine Kernachse rotiert, so ergibt sich für die meisten Kerne ein Kerndrehimpuls  $P$  (auch Eigendrehimpuls genannt). Die meisten Elemente besitzen außerdem Isotope, die einen Kerndrehimpuls  $P \neq 0$  haben. Quantenmechanische Rechnungen zeigen dass  $P$  gequantelt:

$$P = \hbar \sqrt{I(I+1)} \quad (\hbar \text{ Plancksches Wirkungsquantum})$$

$I$  wird als Kernspinquantenzahl (kurz Kernspin) bezeichnet. Der Kernspin kann die Werte

$$I = 1/2, 1, 2/3 \dots \text{bis } 6$$

annehmen. Die Werte die  $I$  und  $P$  annehmen kann, lassen sich bis heute theoretisch nicht vorhersagen.

Weiterhin ist der Kerndrehimpuls  $P$  über das gyromagnetische Verhältnis  $\gamma$  mit dem magnetischen Moment  $\mu$  verknüpft:

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{P}$$

Hierbei ist  $\gamma$  eine charakteristische Konstante, welche für alle Isotope verschieden ist. Von dieser Konstanten hängt die Nachweisempfindlichkeit eines Kernes für das NMR-Experiment ab. Die Meßmethode wird mit steigendem  $\gamma$  empfindlicher.

Es gilt also:

$$|\mu| = \gamma \hbar \sqrt{I(I+1)}$$

Dies bedeutet, daß Kerne, die  $I=0$  als Kernspinquantenzahl haben, keinen Kernspin und kein magnetisches Moment besitzen. Hier einige wichtige Kerne:

Kern-Isotop	Kern-spin $I$	Natürliche Häufigkeit [%]	Relative Empfindlichkeit	Gyromagnetisches Verhältnis $\gamma$ [ $10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ]	NMR-Frequenz ( $B_0=1,40926 \text{ T}$ ) [MHz]
$^1\text{H}$	1/2	99,985	1,00	26,7519	60,00
$^2\text{H}$	1	0,015	$9,65 \cdot 10^{-3}$	4,1066	9,21
$^{12}\text{C}$	0	98,9			
$^{13}\text{C}$	1/2	1,108	$1,59 \cdot 10^{-2}$	6,7283	15,086
$^{15}\text{N}$	1/2	0,37	$1,04 \cdot 10^{-3}$	-2,7126 1	6,08
$^{16}\text{O}$	0	99,96			
$^{17}\text{O}$	5/2	0,037	$2,91 \cdot 10^{-2}$	-3,6280 1	8,134

<sup>19</sup> F	1/2	100	0,83	25,1815	56,445
<sup>29</sup> Si	1/2	4,70	7,84 * 10 <sup>-3</sup>	-5,3190 1	11,919

Bei oberflächlicher Betrachtung wirkt es unvorteilhaft, dass das besonders häufige Kohlenstoff-Isotop (<sup>12</sup>C) und das Sauerstoff Isotop (<sup>16</sup>O) NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar sind (Hauptbausteine organischer Verbindungen).

Dies erweist sich aber für die erzielbare spektrale Auflösung als sehr vorteilhaft: die seltenen <sup>13</sup>C-Kernspins ergeben „scharfe“ Spektrallinien, weil die Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit <sup>13</sup>C-Nachbarn von geringer Bedeutung ist.

Wie man an der vorangegangenen Tabelle erkennen kann, muß man mit mehreren Schwierigkeiten bei der Auswahl des Isotopes rechnen. Das Isotop welches man nachweisen will, sollte sowohl empfindlich im Bezug auf den Nachweis sein als auch in genügendem Maß vorhanden sein (natürliche Häufigkeit).

Dies schränkt die Auswahl geeigneter NMR-Kandidaten also ein. Bei dem NMR-Spektrometer, welches für den Praktikumsversuch verwendet wurde, dem EM-360-A (Varian), wird nur das Isotop <sup>1</sup>H mit Spin ½ und einer Resonanzfrequenz von etwa 60MHz in einem Magnetfeld von 1,41 Tesla Flußdichte, nachgewiesen.

#### 4.2. Verhalten der Kerne im statischen magnetischen Feld

Ohne äußeres magnetisches Feld sind die winzigen magnetischen Dipole der Kerne der Probe alle zufällig ausgerichtet. Das heißt die Wahrscheinlichkeit der Ausrichtung eines Dipols ist in jeder Richtung gleich.

Bringt man nun die Kerne in ein starkes statisches Magnetfeld B<sub>0</sub>, so orientieren sich die Dipole der Probe. Der Kerndrehimpuls P richtet sich im Raum dann so aus, daß seine Komponente in Feldrichtung ein ganz- oder halbzahliges Vielfaches von ħ ist.

$$P_z = m \hbar$$

Hierbei ist m die magnetische oder Orientierungs-Quantenzahl. m kann Werte zwischen -I und I annehmen (also m = -I, -I+1, ... , I-1, I). Es gibt daher (2I + 1) verschiedene Möglichkeiten der Einstellung für den Kernspin im magnetischen Feld, und damit verbunden für das magnetische Moment.

Für das magnetische Moment μ<sub>z</sub> in z-Richtung ergibt sich

$$\mu_z = m \gamma \hbar$$

Das Ausrichten der Kerne im Magnetfeld nennt man Richtungsquantelung. Für Protonen und <sup>13</sup>C- Kerne mit I = ½ ergeben sich also zwei verschiedene Werte für m:

½ und -½ .

Ist I größer, so gibt es dementsprechend mehr Möglichkeiten.

#### 4.3. Energieniveaus

In einem magnetischen Feld mit der Flußdichte B<sub>0</sub> hat ein magnetischer Dipol die Energieabsorption

$$E = -\mu_z B_0$$

Damit hat ein Kern im Magnetfeld  $(2I + 1)$  verschiedene Energiezustände, die sogenannten Kern-Zeeman-Niveaus. Es gilt:

$$E = -m B_0 \gamma \hbar$$

Der  $^1\text{H}$ -Kern (mit  $I = \frac{1}{2}$ ) besitzt also zwei verschiedene Energieniveaus ( $m = \frac{1}{2}$  und  $m = -\frac{1}{2}$ ). Siehe Abb1. 19. Für  $m = \frac{1}{2}$  steht  $\mu_z$  parallel und für  $m = -\frac{1}{2}$  antiparallel zur Feldrichtung des Magnetfeldes.

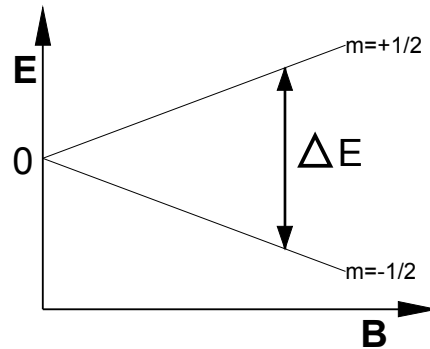


Abbildung 18:  $\Delta E$  ist proportional zum angelegten Feld  $B_0$

Um zu erfahren, wie sich die Kerne der Probe im thermischen Gleichgewicht auf die verschiedenen Energiezustände verteilen, wendet man die Boltzmann-Statistik an.

$N_b$  ist die Anzahl der Kerne im höherenergetischen Niveau und  $N_a$  die Anzahl der Kerne im niederenergetischen Niveau. Dann gilt:

$$\frac{N_b}{N_a} = \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right)$$

mit  $k_B = \text{Boltzmann-Konstante} = 1,3805 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$

$T = \text{absolute Temperatur in K}$

Hierbei ist zu beachten, daß der Energieunterschied ( $\Delta E$ ) für alle Kerne wesentlich kleiner ist als die mittlere Energie der Wärmebewegung ( $k_B T$ ). Das bedeutet, alle Niveaus sind nahezu gleich häufig besetzt. Der Unterschied zwischen den Niveaus liegt im Bereich von tausendstel Promille (ppm). Dabei ist der energieärmere Zustand minimal bevorzugt.

**Zahlenbeispiel für Protonen :** Bei einer magnetischen Flußdichte  $B_0 = 1,41 \text{ T}$  (Messfrequenz 60 MHz, entspricht dem EM360A) errechnet sich für den Energieunterschied  $\Delta E$  ein Wert von:

$$\Delta E = \gamma B_0 \hbar = 3,9710^{-26} \text{ J}$$

Bei einer Temperatur von  $T = 300\text{K}$  ergibt sich für das Besetzungsverhältnis der beiden Energieniveaus:

$$\frac{N_b}{N_a} = \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right) = 0,9999904$$

Bei veränderten Temperaturen oder Feldern ergeben sich entsprechende Werte.

#### 4.4. Kernresonanz

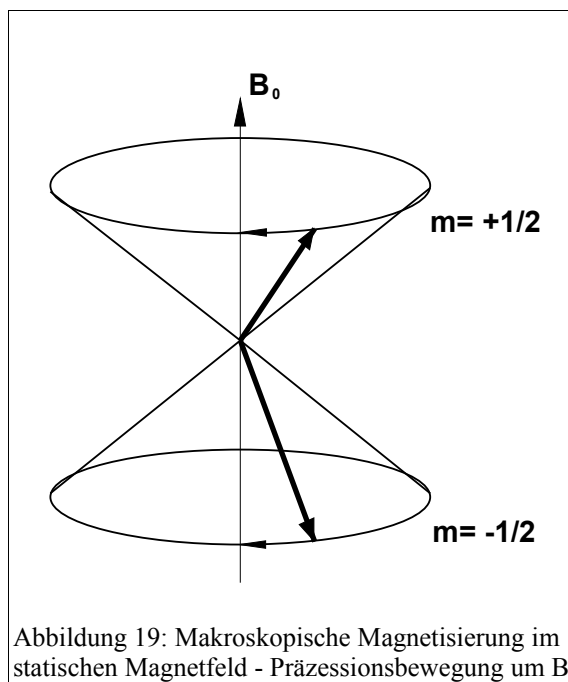
Wird die Probe, die sich im statischen Magnetfeld  $B_0$  befindet, zusätzlich mit einer elektromagnetischen Welle einer bestimmten Frequenz  $\nu$  mit der Energie  $E = h \nu$  bestrahlt, so hat dies bei einer bestimmten Frequenz (Resonanzfrequenz) zur Folge, daß Übergänge zwischen den verschiedenen Energieniveaus induziert werden. Dies ist durch Wechselwirkung der magnetischen Komponente der Welle mit den Kerndipolen möglich. Für diesen Fall gilt:

$$h \nu = \Delta E$$

Dabei entsprechen die Energieübergänge vom energiehöheren zum energieniedrigerem Niveau einer Energieemission und umgekehrt einer Energieabsorption. Diese beiden Vorgänge sind gleich wahrscheinlich. Da das energieärmere Niveau etwas stärker besetzt ist, überwiegt die Energieabsorption der eingestrahlten elektromagnetischen Welle. Das oszillierende Magnetfeld muss hierbei senkrecht zum statischen Feld  $B_0$  polarisiert sein. Für die Frequenz  $\nu$  gilt unter Verwendung der vorangegangenen Formeln:

$$\nu = \left| \frac{\gamma}{2\pi} \right| B_0$$

$\nu$  wird Resonanzfrequenz genannt und liegt bei modernen Spektrometern im Bereich von 60MHz bis 950MHz. Die zu  $\nu$  gehörende Kreisfrequenz  $\omega = 2 \pi \nu$  wird "Larmorfrequenz" genannt. Sie lässt sich auch klassisch mit dem Bild eines im statischen Magnetfeld präzedierenden Magnetkreisels (Abb. 20) beschreiben.



Auch hier wurden wie bisher nur Kerne mit  $I = 1/2$  betrachtet, da bei dem EM-360 nur mit  $^1\text{H}$ -Kernen gearbeitet wird. Bei höheren Kernspinzahlen gibt es mehr Möglichkeiten, wobei die erlaubten Übergänge (Quantenmechanik) durch  $\Delta m = \pm 1$  gegeben sind.

#### **4.4.1. Klassische und Quantenmechanische Sichtweise**

Bei der Betrachtung der NMR werden zwei verschiedene Modelvorstellungen benutzt – die Quantenmechanische und die Klassische, zwischen denen oft hin- und her-“geschaltet“ wird, je nachdem welches Phänomen man gerade mathematisch beschreiben will.

Zum einen betrachtet man quantenmechanisch den einzelnen Spin, der gegenüber einem äußeren Feld nur bestimmte Orientierungen einnehmen kann, definiert durch seine z-Komponente. Einer Konvention zur Folge definiert man das verwendete Koordinatensystem stets so, dass ein äußeres Magnetfeld parallel zur z-Achse verläuft. Die Orientierungen der Spins sind energetisch nicht gleichwertig, also gibt es Unterschiede in den Besetzungszahlen und Möglichkeiten, durch Wechselwirkung mit äußerer Strahlung zwischen den Niveaus hin und her zu schalten.

Zum anderen betrachtet man die (klassische) Magnetisierung eines Gesamtsystems, also eines größeren Ensembles von Einzelspins. Diese Magnetisierung kann man sich als einen Vektorpfeil im dreidimensionalen Raum vorstellen, der in eine beliebige Richtung zeigen kann und sich im auch bewegen kann. Der Pfeil ist die Vektorsumme aus den einzelnen „Elementarmagneten“, also den Kernspins. Für das einfache Energieniveauschema ist nur deren z-Komponente betrachtet worden, welche ja auch für die Wechselwirkung mit dem äußeren Magnetfeld entscheidend ist, wohingegen x- und y-Koordinaten quantenmechanisch „unscharf“ sind und auch energetisch keine Rolle spielen. Für die Energie des Gesamtsystems ist ebenfalls nur die z-Komponente der Gesamtmagnetisierung entscheidend. Für den Vorgang der Wechselwirkung mit äußerer Strahlung, der für die praktische Anwendung NMR wichtig ist, spielen jedoch x- und y-Komponente der Gesamtmagnetisierung sehr wohl eine Rolle. Sind zu einem gegebenen Zeitpunkt x- und y-Komponente dieses Gesamtvektors von Null verschieden, bedeutet dies, dass zwar für jeden einzelnen Spin x- und y-Komponenten unscharf sind, dass aber in der Gesamtheit der Spins bestimmte Richtungen etwas häufiger vorkommen und damit die Summe der x- und y-Komponenten von Null verschieden sind.

#### **4.5. Kontinuierliche NMR (CW-Verfahren) – das alte EM 360**

Das alte EM-360 NMR-Spektrometer nutzt die sogenannte "kontinuierliche" Kernspinresonanz, (englisch "continuous wave"-NMR) abgekürzt als CW-Verfahren. Das NMR-Spektrometer besteht aus einem Sender (Radiowellen), einem Magneten mit einem Radiofrequenzschwingkreis und einem Empfänger.

Es gibt zwei mögliche Verfahrensweisen, um bei kontinuierlicher Einstrahlung der Radiofrequenzstrahlung die Resonanzbedingung nachzuweisen. Entweder man variiert die Feldstärke des Magnetfeldes, welches die Probe umgibt, oder man ändert die Frequenz der eingestrahlten Radiowellen.

Das EM-360 arbeitet mit verstellbarer Frequenz bei konstantem Feld. Das heißt, man kann es ein Frequenzintervall durchlaufen lassen. (Ausgangswert und Länge des Intervalls sind wählbar)

Das Signal von der Probe wird, nachdem es verstärkt wurde, von einem x-y-Schreiber (Signalstärke wird über die Frequenz aufgetragen) ausgegeben.

An den Magneten werden sehr hohe Anforderungen gestellt. Das erzeugte Feld muß zum einen sehr

homogen und zum anderen auch sehr stabil sein, also keinerlei Schwankungen besitzen. Üblicherweise liegen die Feldstärken verwendeter Magneten zwischen 1,41 und 21 Tesla. Mit Permanentmagneten erreicht man Feldstärken bis zu 2,1 Tesla, mit Elektromagneten bis 2,35 Tesla. Noch höhere Felder kann man nur mit Kryomagneten (Supraleitung) erreichen.

Das continuous-wave-Verfahren ist besonders günstig, wenn es um die Messung von Signalen mit hoher Nachweisempfindlichkeit, wie zum Beispiel  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  oder  $^{31}\text{P}$  (also Kerne mit  $I = \frac{1}{2}$ , großem magnetischem Moment und hoher natürlicher Häufigkeit) in diamagnetischen Flüssigkeiten geht.

Bis 1970 wurde fast ausschließlich das CW-Spektrometer verwendet.

Ein anderes Verfahren (ab den 60er Jahren) ist das Puls-Verfahren (Pulse Fourier Transform (PFT)). Es wird hier nicht näher darauf eingegangen. Allerdings sollte festgehalten werden, daß Vielpuls-Methoden die Grundlage für die moderne NMR-Spektroskopie sind.

#### 4.6. Impuls-NMR (Fourier-NMR)

Alle modernen Spektrometer arbeiten nach dem Impuls- oder Fourier - NMR Prinzip. Beim Impuls-Verfahren werden in der Meßprobe durch einen Hochfrequenzimpuls gleichzeitig alle Kerne einer Sorte angeregt, zum Beispiel sämtliche Protonen. Was versteht man unter einem solchen Impuls, und wie erzeugt man ihn?

Ein Hochfrequenz-Generator arbeitet bei einer festen Frequenz  $\nu$ . Wird er aber nur für eine kurze Zeit  $t_p$  eingeschaltet, erhält man einen Impuls, der nicht nur die Frequenz  $\nu$ , enthält, sondern ein kontinuierliches Frequenzband, das symmetrisch zur Frequenz  $\nu$ , liegt.

Für die Anregung der Übergänge ist jedoch nur ein Teil des Frequenzbandes verwertbar, und dieser Teil ist in etwa  $1/t_p$  proportional. Bei NMR-Experimenten liegt die Impulslänge  $t_p$ , in der Größenordnung von einigen  $\mu\text{s}$ .

Die Wahl der Generatorfrequenz  $\nu$ , ist durch  $B_0$  und die zu untersuchende Kern-Sorte bestimmt. Um beispielsweise bei  $B_0=1,41\text{ T}$  Protonenübergänge nachweisen zu können, muss die Generatorfrequenz 60 MHz betragen. Welche Impulslänge für das Experiment notwendig ist, hängt von der Spektrenbreite ab. So ist das Frequenzband ungefähr  $10^5\text{ Hz}$  (100KHz) breit, wenn  $t_p = 10^{-5}\text{ s}$  ( $10\mu\text{s}$ ) beträgt. Ist  $\nu$ , richtig gewählt, sind in diesem Band alle Frequenzen des zu messenden Spektrums enthalten.

Man wählt die Impulslänge immer so, dass das Frequenzband ein bis zwei Zehnerpotenzen größer ist als die interessierende Spektrenbreite.

##### 4.6.1 Impulswinkel

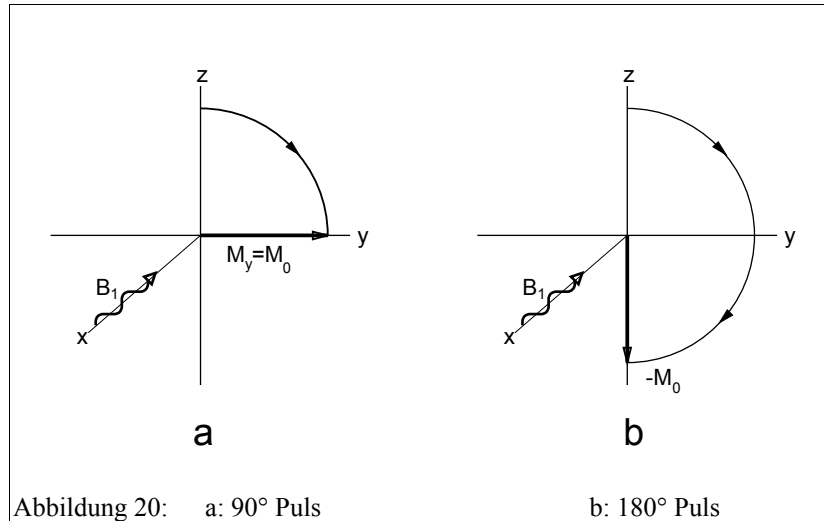
Betrachten wir den einfachsten Fall: eine Probe mit nur einer Kernsorte A, zum Beispiel die Protonen einer Chloroformlösung ( $\text{CHCl}_3$ ). In der klassischen Betrachtung präzedieren die Kernmomente mit der Larmor-Frequenz  $\gamma_L$  auf der Oberfläche eines Doppelkegels.  $M_0$  ist die makroskopische Magnetisierung in Feldrichtung. Im NMR-Experiment wirkt der Impuls in x-Richtung auf die Probe. Der magnetische Vektor dieser in x-Richtung mit der Frequenz  $\gamma$  oszillierenden elektromagnetischen Welle tritt in Wechselwirkung mit  $M_0$ . Dabei wird  $M_0$  in der zur Einstrahlrichtung x senkrecht stehenden z,y-Ebene um



den Winkel  $\Theta$  gedreht. Die Auslenkung um so größer, je höher die Amplitude  $B_1$  der Frequenz des Impulses ist und je länger (Zeit  $\tau$ ) der Impuls wirkt.

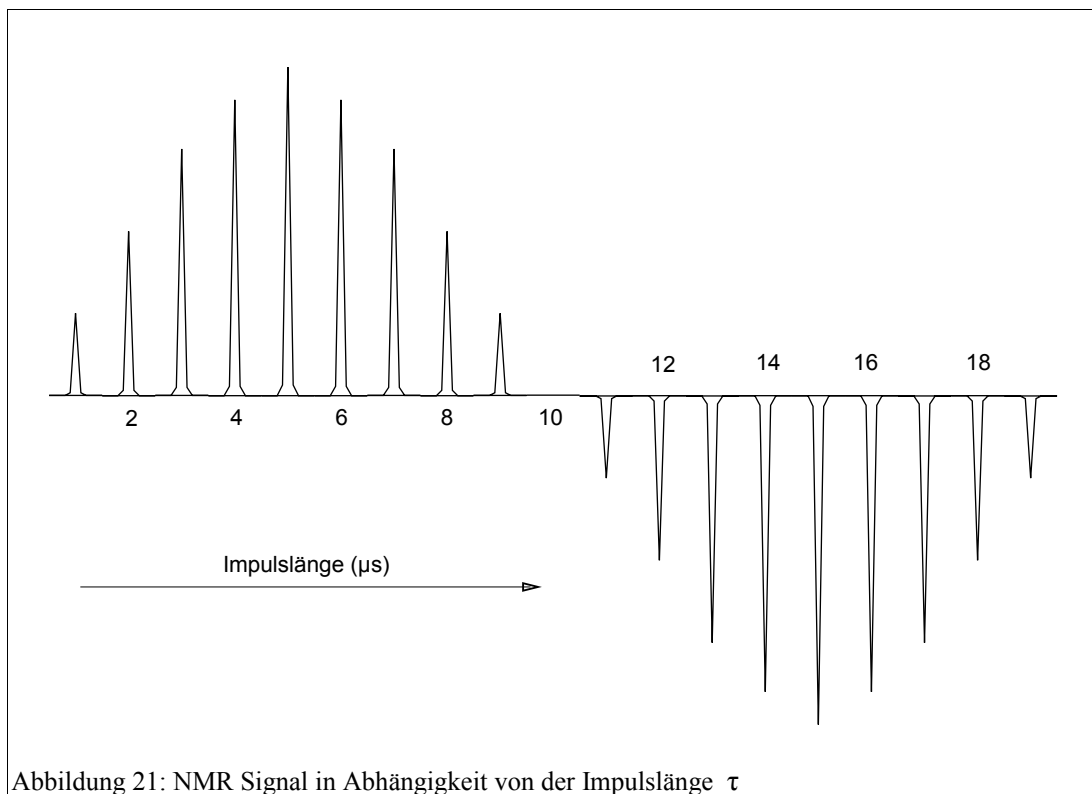
$$\Theta = \gamma B \tau$$

Der Winkel  $\Theta$  heißt Impulswinkel. Zum Verständnis der meisten Impuls-Verfahren sind zwei Spezialfälle von Bedeutung: Experimente mit den Impulswinkeln  $90^\circ$  und  $180^\circ$  (Abb. 21).



Man erkennt aus diesen Vektordiagrammen: Die Quermagnetisierung  $M_y$  ist direkt nach einem  $90^\circ$ -Impuls am größten, sie ist Null für  $\Theta = 0^\circ$  und  $180^\circ$ . Die Querkomponenten  $M_y$  sind aber entscheidend für den Nachweis der Kernresonanz-Signale, denn die Empfängerspule ist in der  $y$ -Achse angeordnet. In ihr wird ein zu  $M_y$  proportionales Signal induziert. Bei einem  $90^\circ$ -Impuls ist dieses Signal maximal, beim  $180^\circ$ -Impuls kann dagegen kein Signal beobachtet werden.

Ohne auf Einzelheiten einzugehen, verdeutlicht dies folgendes Experiment: Man kann den Impulswinkel vergrößern, indem man die Amplitude der Impuls-Komponente  $B$  erhöht oder die Impulslänge  $\tau$  verlängert. Für das in der Abbildung wiedergegebene Experiment haben wir  $B_1$  konstant gelassen und die Impulslänge  $\tau$  in Schritten von  $1 \mu\text{s}$  vergrößert; das registrierte Signal ist jeweils abgebildet. Die Signalamplitude durchläuft bei  $\tau$ -Werten von ungefähr  $5 \mu\text{s}$  ein Maximum, sie nimmt dann wieder ab und ist bei  $\tau = 10 \mu\text{s}$  Null. Das Maximum entspricht einem Impulswinkel von  $90^\circ$ , beim Nulldurchgang beträgt der Impulswinkel  $180^\circ$ . Damit ist auch gezeigt, daß die für einen  $90^\circ$ -Impuls notwendige Zeit  $\tau$  verdoppelt werden muss, um einen  $180^\circ$ -Impuls zu erzeugen.



Bei noch längeren Zeiten  $\tau$  beobachtet man wieder ein Signal, aber mit negativer Amplitude, das heißt, es zeigt im Spektrum nach unten. Dies wird aus dem Vektordiagramm verständlich: Bei einem Impulswinkel größer als  $180^\circ$  entsteht eine Querkomponente  $-M_y$  in Richtung der  $-y$ -Achse, und dadurch wird in der Empfängerspule ein negatives Signal induziert (Abb. 22).

Bisher haben wir mit Hilfe von Vektordiagrammen die Wirkung der Impulse auf den makroskopischen Magnetisierungsvektor  $M_0$  dargestellt. Doch was ist mit den  $N = N_a + N_b$  Einzelspins geschehen, aus denen sich  $M_0$  zusammensetzt? Der Zustand des Spinsystems nach dem  $180^\circ$ -Impuls läßt sich einfach veranschaulichen: Die Besetzungszahlen  $N_a$  und  $N_b$  haben sich durch das Experiment genau umgekehrt, es befinden sich somit mehr Kerne im energiereicheren Energieniveau als im nergieärmeren. Komplizierter ist es, den Zustand nach dem  $90^\circ$ -Impuls zu beschreiben. Hier ist  $M_z = 0$ . Die beiden Zeeman-Niveaus sind gleichbesetzt und nach dem  $90^\circ$ -Impuls ist eine Magnetisierung in  $y$ -Richtung vorhanden. Man kann sich das Entstehen dieser Quermagnetisierung durch folgendes Bild erklären: Unter der Einwirkung des  $B_1$ -Feldes präzedieren die einzelnen Kerndipole nicht mehr statistisch gleichmäßig verteilt auf der Oberfläche des Doppelkegels, sondern ein (kleiner) Teil präzediert in Phase, ist gebündelt und führt zum NMR Signal. Das Signal entsteht durch Induktion einer Spannung (Wechselspannung mit der Frequenz  $\gamma_L$  [60MHz]) in der Empfängerspule durch die präzedierende Quermagnetisierung.

#### 4.6.2 Relaxation

Der Magnetisierungsvektor  $M_0$  sei nach Abschalten des Impulses um  $\Theta$  in der  $y,z$ -Ebene aus der Gleichgewichtslage ausgelenkt.  $M_0$  beginnt jetzt wie die Einzelspins mit der Larmorfrequenz  $\gamma_L$  um die  $z$ -Achse zu präzedieren, wobei seine Orientierung im Raum immer durch die drei (mit der Zeit  $t$

variierenden) Komponenten  $M_x$ ,  $M_y$ , und  $M_z$  festgelegt ist.

Durch Relaxation kehrt das Spinsystem wieder in den Gleichgewichtszustand zurück. Dabei wächst  $M_z$  wieder auf  $M_0$  an, und  $M_x$  und  $M_y$  gehen gegen Null. Diese Vorgänge lassen sich mit zwei verschiedenen Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_2$  beschreiben (Blochsche Gleichungen).

$T_1$  ist die Spin-Gitter- oder longitudinale Relaxationszeit,  $T_2$  ist die Spin-Spin- oder transversale Relaxationszeit. Die reziproken Relaxationszeiten  $1/T_1$  und  $1/T_2$  entsprechen den Geschwindigkeitskonstanten für die beiden Relaxationsprozesse.

#### 4.6.3. Zeit- und Frequenzdomäne

Die im Empfänger registrierte Abnahme der Quermagnetisierung heißt freier Induktionsabfall - im englischen Free Induction Decay oder kurz FID genannt.

Enthält eine Probe nur eine Kernsorte mit einer Resonanzfrequenz so ist der FID eine abklingende Sinuskurve.

Enthält eine Probe Kerne mit verschiedenen Resonanzfrequenzen, so überlagern sich die Abklingkurven der Quermagnetisierungen, sie interferieren. Das Interferogramm, der FID, enthält sowohl die interessierenden Resonanzfrequenzen als auch die Intensitäten.

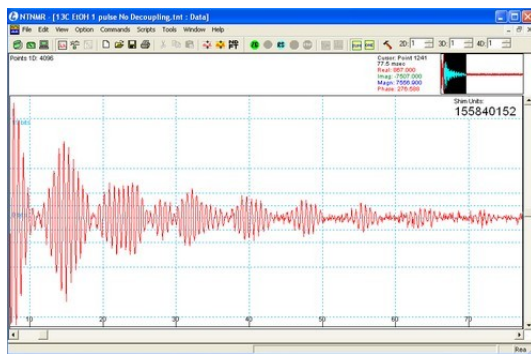


Abbildung 22: FID (Zeitbereich)

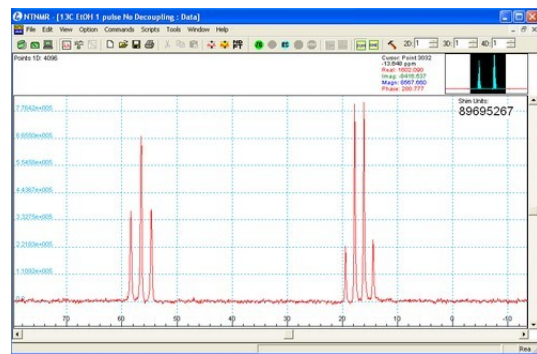


Abbildung 23: Spektrum (Frequenzbereich)

Wir können den FID (Abb. 22) jedoch nicht direkt analysieren, da wir gewohnt sind, ein Spektrum immer Frequenzbereich (Abb. 23) und nicht in der Zeitbereich zu interpretieren. Beide Spektren lassen sich aber durch eine mathematische Operation, die Fourier-Transformation (FT), ineinander umrechnen.

#### 4.6.4. Spektrenakkumulation

Oft ist die Intensität eines einzelnen FIDs schwach, so dass die Signale nach der FT im Verhältnis zum Rauschen klein sind. Dies gilt vor allem für Kerne mit geringer Empfindlichkeit und geringer natürlicher Häufigkeit ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ) oder für schwach konzentrierte Proben. Deswegen werden im Computer die FIDs vieler Impulse aufsummiert, akkumuliert und erst danach transformiert. Beim Akkumulieren mittelt sich das statistisch auftretende, elektronische Rauschen zum Teil heraus, während der Beitrag der Signale stets positiv ist und sich deshalb addiert. Das Signal-Rausch-Verhältnis  $S/N$  (Signal to Noise) wächst proportional mit der Wurzel aus der Zahl der Einzelmessungen (Scans 1D):

$$\frac{S}{N} = \sqrt{\text{Scans}} \cdot 1D$$

Das Akkumulieren vieler FIDs - manchmal vieler hunderttausend über einen Zeitraum von mehreren Tagen - setzt eine absolut genaue Feld-Frequenz-Stabilisierung voraus.

Weil die Magnetisierung durch Relaxation mit der Zeit abnimmt, enthält der FID am Ende der Datenaufnahme (Acquisition) mehr Rauschen als zu Beginn. Wie schnell der FID abklingt, bestimmen die Relaxationszeit  $T_1$  und Feldinhomogenitäten ( $T_2$ ). Diese Tatsache ist besonders für die im Experiment verwendeten Impuls-Intervalle wichtig, denn bei genauen Intensitätsmessungen muss das System vor jedem neuen Impuls vollständig relaxiert, das heißt wieder im Gleichgewichtszustand sein.

#### 4.6.5. Was unterscheidet NMR-Spektrometer von anderen Spektrometern

Vom prinzipiellen Aufbau hat das NMR Spektrometer vieles mit den „gewöhnlichen“, das heißt optischen, Spektrometern gemeinsam:

- eine Quelle, die elektromagnetische Wellen mit geeigneter Wellenlänge aussendet
  - eine Möglichkeit, die Wellenlänge auf den gewünschten Bereich festzulegen
  - ein für die Strahlung durchsichtiger Behälter, in dem sich die zu untersuchende Probe befindet, welche bestimmte Wellenlängen absorbiert
  - ein Detektor, der die, die Probe passierende Strahlung misst, oder feststellt, welcher Teil des Spektrums absorbiert wird, sowie einen Verstärker für das Signal
  - eine Apparatur, die es möglich macht, Ergebnisse des Detektors sichtbar zu machen
- Neben diesen Gemeinsamkeiten gibt es jedoch einige wichtige Unterschiede, die die NMR-Spektroskopie besonders interessant für die Analyse von Proben macht:
- die Frequenz mit der ein NMR-Spektrometer arbeitet liegt in der Größenordnung  $10^9$  Hz. Die Wellenlänge ist also verglichen mit der von Meßgeräten im optischen Bereich etwa  $10^6$ -mal länger, und die Strahlung ist kohärent.
  - der Detektor ist kohärent und auf die selbe Frequenz eingestellt wie die Quelle
  - man hat die Möglichkeit entweder das Magnetfeld oder die Amplitude oder die Frequenz der elektromagnetischen Strahlung zu variieren.

## 5. Analyse von Protonenresonanzspektren in diamagnetischen Flüssigkeiten

### 5.1. Einfluss der Umgebung des betrachteten Kernes

In den vorangegangenen Abschnitten wurde immer nur der Kern selbst betrachtet. Da dieser jedoch nie völlig isoliert ist, sondern stets von Elektronen und anderen Kernen umgeben ist, wird nun der Einfluss der Kernumgebung in die Überlegungen mit einbezogen. Würden die umgebenden Teilchen keinerlei Einfluss auf die Resonanzen des Kernes haben, so wäre es natürlich nicht möglich, Rückschlüsse auf die chemische Struktur der betrachteten Probe zu ziehen und diese Methode wäre nur dazu geeignet, das Vorhandensein eines bestimmten Isotops nachzuweisen.

Das magnetische Feld welches auf den Kern wirkt,  $B_{\text{eff}}$ , ist meist kleiner als das von außen angelegte Feld  $B_0$ . Die Umgebung des Kernes schirmt diesen zu einem kleinen Teil vom umgebenden Feld ab. Diese Abschirmung ist zwar sehr gering, man kann sie jedoch nachweisen. Es gilt also:

$$B_{\text{eff}} = B_0 - \sigma B_0 = (1 - \sigma) B_0$$

Hierbei ist  $\sigma$  die Abschirmungskonstante (meist gilt  $\sigma > 0$ ). Sie ist in guter Näherung nicht abhängig vom angelegten Feld und besitzt keine Dimension.  $\sigma$  ist eine für die spezielle elektromagnetische Konfiguration des Kernspins typische Molekülkonstante, die durch die chemische Umgebung des Kernes bestimmt ist. Deshalb wird  $\sigma$  auch die "chemische Verschiebung" genannt.

Die schon berechnete Bedingung für den Fall der Resonanz wird dementsprechend geändert:

$$\nu = \left| \frac{\gamma}{2\pi} (1 - \sigma) \right| B_0$$

Damit erreicht man, dass die Resonanzfrequenz sowohl zur Abschirmung  $(1 - \sigma)$ , als auch zum angelegten Feld  $B_0$  proportional ist. Es ist also möglich, chemisch nicht äquivalente Kerne aufgrund unterschiedlicher Resonanzfrequenzen zu differenzieren.

### 5.2. Die $\delta$ -Skala

Da die Resonanzfrequenz von dem angelegten Magnetfeld  $B_0$  abhängt, ist es nicht möglich, einen absoluten Maßstab für NMR-Spektren zu finden.

Es ist also notwendig einen relativen Maßstab einzuführen. Dies gelingt, indem man nicht die Frequenz  $\nu$  angibt, sondern den Frequenzunterschied  $\Delta\nu$ . Bei entsprechender Eichung ist es dann möglich, den Frequenzunterschied in Hertz abzulesen.

Da man mit Differenzen von Frequenzen arbeitet, braucht man eine geeignete Referenzsubstanz. In der  $^1\text{H}$ -Spektroskopie verwendet man Tetramethylsilan,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ , abgekürzt TMS.

TMS ist aus mehreren Gründen besonders geeignet als Bezugssignal. TMS hat aufgrund seiner chemischen Struktur (12 äquivalente, stark abgeschirmte Protonen) nur ein scharfes Signal, welches zudem von den meisten anderen Resonanzsignalen deutlich getrennt ist. Da das Signal sehr stark ist, benötigt man nur sehr wenig TMS.

Weiterhin ist TMS chemisch inert, magnetisch isotrop und dissoziiert nicht. TMS ist wasserunlöslich und sein Siedepunkt liegt bei  $26,5^\circ\text{C}$ . Dieser niedrige Siedepunkt macht es möglich die Referenzsubstanz bei Bedarf wieder zu entfernen, so dass man wieder die reine Probe erhält. Die Referenzsubstanz wird auch

als innerer Standard bezeichnet.

Damit hat man aber die Abhängigkeit von der Feldstärke  $B_0$  noch nicht beseitigt. Auch  $\Delta\nu$  ist vom Feld abhängig. Deshalb wird die chemische Verschiebung  $\sigma$  definiert:

$$\sigma = \frac{\nu_{\text{Substanz}} - \nu_{\text{Referenz}}}{\nu_{\text{Substanz}}} 10^6$$

$\sigma$  ist also eine dimensionslose Größe. Der hier auftauchende Faktor  $10^6$  wird zur Vereinfachung der Zahlenwerte eingeführt.

Dies ermöglicht, die Werte der chemischen Verschiebung in ppm (parts per million) anzugeben. Man kann die obige Gleichung vereinfachen, indem man im Nenner anstelle der Frequenz des Resonanzsignals die Meßfrequenz des Gerätes einsetzt. Damit ergibt sich

$$\sigma = \frac{\Delta\nu}{\text{Messfrequenz}} 10^6$$

Aus der Gleichung folgt auch, dass  $\delta(\text{TMS}) = 0$  ist. ( $\Delta\nu = 0$ )

Manchmal ist es jedoch nicht möglich TMS als Referenzsubstanz zu verwenden. In diesen Fällen muss dann eine andere Referenz benutzt werden und auf TMS umgerechnet werden.

Man kann auch den so genannten äußeren Standard verwenden. Dabei wird eine Referenzsubstanz in eine Kapillare eingeschmolzen und mit der Probe zusammen gemessen.

### 5.3. Spin - Spin - Kopplung

Enthält eine Probe nur Substanzen, die jeweils chemisch äquivalente Kerne besitzen, so erhält man nur einzelne Resonanzlinien für die verschiedenen Substanzen.

Dies ist in der Regel jedoch nicht der Fall. Im Normalfall zeigt das Spektrum eine Feinstruktur. Es entstehen also nicht nur ein Singulett für die jeweilige Substanz sondern, je nach Anzahl der chemisch nicht gleichwertigen Protonen in der näheren Umgebung ein Dublett, Triplett, Quartett, ... .

Diese zusätzliche Aufspaltung des Signals kommt durch Wechselwirkung benachbarter Kerndipole aus dem gleichen Molekül.

Durch diese Kopplung der Protonen der verschiedenen Teile eines Moleküls wird das Feld am Ort der beobachteten Kerne entweder abgeschwächt oder verstärkt. Diese Wechselwirkung wird Spin-Spin-Kopplung (indirekte Spin-Spin-Kopplung) genannt, weil die Kernspins über die Polarisierung der elektronischen Wellenfunktion miteinander in Wechselwirkung stehen.

Die direkte Spin-Spin-Kopplung, direktes Koppeln der Kerndipole über magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung durch den Raum, spielt nur in der Festkörper-NMR-Spektroskopie eine Rolle, da bei Flüssigkeiten die Molekülbewegung diesen Beitrag zu Null mittelt.

#### 5.3.1. Kopplung mit einem Nachbarkern

Wir betrachten jetzt also einen Kern A und einen benachbarten Kern B, des gleichen Isotops, der aber nicht chemisch äquivalent ist.

Diese beiden Kerne koppeln also miteinander und es entsteht ein Dublett statt eines Singuletts (Abb. 5).

Dies gilt natürlich für beide Kerne, denn jeder „sieht“ einen Nachbarn (Abb. 25).

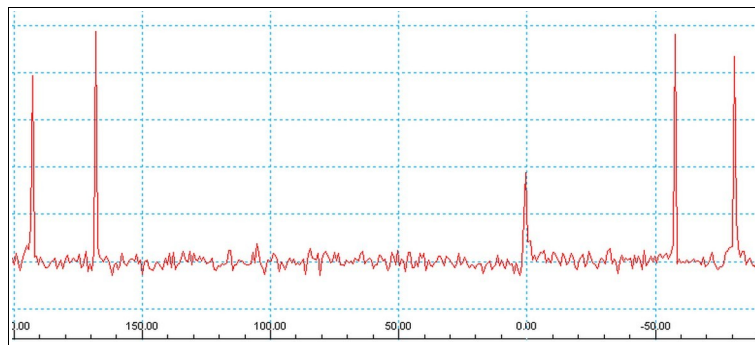


Abbildung 24: Spinsystem: A B

Es gibt also vier Resonanzfrequenzen :  $\nu_{A1}$ ,  $\nu_{A2}$ ,  $\nu_{B1}$  und  $\nu_{B2}$ . Dabei sind die Signalintensitäten der zwei zu einem Kern gehörenden Frequenzen gleich groß. Der Abstand zwischen den beiden Resonanzlinien, die zu einem Kern gehören, wird indirekte oder skalare Kopplungskonstante,  $J_{AB}$ , genannt.

Die Kopplungskonstante hängt nicht vom äußeren Feld, sondern nur von den Kernmomenten und den Charakteristika des Bindungspfades zwischen beiden Positionen ab und daher kann sie problemlos angegeben werden (Hertz).

### 5.3.2. Kopplung mit zwei chemisch äquivalenten Kernen

Wir betrachten jetzt einen Kern A mit zwei äquivalenten Nachbarkernen B1, und B2. Entscheidend sind nun die Orientierungsmöglichkeiten der Spins der beiden Nachbarkerne.

Wie in der Abbildung zu erkennen ist, gibt es drei Möglichkeiten. Die Spins können sich entweder parallel oder antiparallel zum Feld ausrichten, oder entgegengesetzt zueinander. Stehen sie parallel oder antiparallel zum Feld, so verstärken sie das äußere Feld bzw. schwächen es ab.

Stehen die Spins entgegengesetzt, dann heben sich die Zusatzfelder auf und das entsprechende Resonanzsignal befindet sich dort wo es ohne „Nachbarn“ wäre. Die chemische Verschiebung ist immer der Wert in der Mitte der aufgespaltenen Signale (Abb. 26).

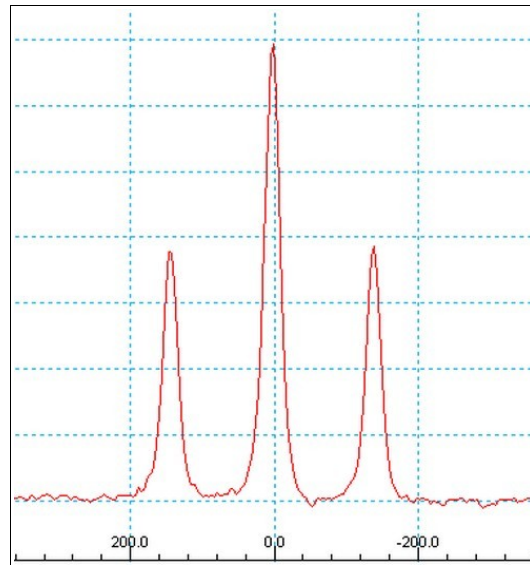


Abbildung 25: Dreispinsystem: A B1 B2

### 5.3.3. Kopplung mit mehreren äquivalenten Kernen

Bei mehr als zwei Nachbarkernen kann man die Aufspaltung völlig analog konstruieren. Hierbei gilt für die Anzahl  $M$  der Signale des Multipletts:

$$M = n + 1 \quad (\text{wenn } I = \frac{1}{2}) \quad (n = \text{Anzahl der äquivalenten Nachbarkerne})$$

Die Intensität der einzelnen Signale innerhalb des Multipletts kann man dem Pascalschen Dreieck entnehmen:

Anzahl der Nachbarn	Anzahl der Resonanzlinien / Intensitätsverhältnisse				
n=0			1		
n=1		1		1	
n=2		1	2	1	
N=3 (Abb. 27)	1	3	3	1	
n=4	1	4	6	4	1



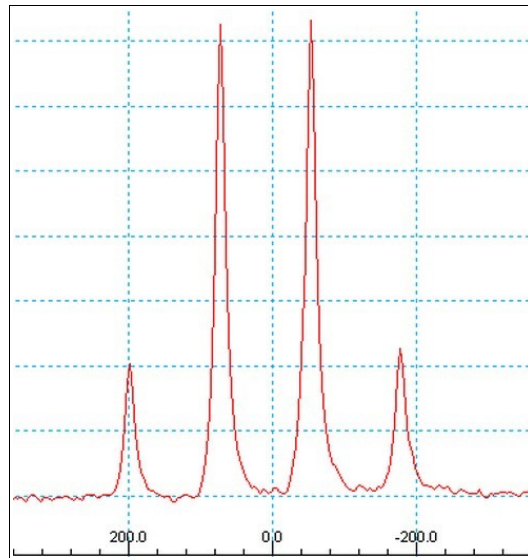


Abbildung 26: Spinsystem: A B1 B2 B3

#### 5.3.4. Kopplung zwischen nicht-äquivalenten Kernen

Sind die Nachbarkerne alle chemisch nicht gleichwertig, so „spürt“ jeder der Kerne seine Nachbarkerne. Damit kommt es dann zu weiteren Aufspaltungen. Es entsteht zum Beispiel ein Dublett eines Dubletts oder ähnliches.

#### 5.4. Intensitäten

Die Intensität eines Resonanzsignals ist die Fläche unter der Absorptionssignalkurve. Der Vergleich der Intensitäten der einzelnen Resonanzsignale gibt Auskunft über das Verhältnis der Protonenzahl verschiedener Moleküle bzw. der unterscheidbaren Protonenlagen in einem Molekültyp. Bei aufgespaltenen Signalen eines Multipletts muß dabei über alle Signale integriert werden. Mit der Intensität kann man Rückschlüsse auf die Struktur der Probe ziehen.

## **6. Literaturhinweise**

Horst Friebolin, Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie, Eine Einführung, (VCH Verlag, Weinheim, 1992)

Manfred Hesse, Herbert Meier, Bernd Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie (Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York 1991)

James Shoolery, NMR, A Basic Guide to NMR, Handbuch der Firma Varian (1972)

Gerd Wedler, Lehrbuch der Physikalischen Chemie (VCH Verlag, Weinheim, 1985)