

## Kernmagnetismus und Magnetfelder

### 1. Kernspin

- Die meisten Kerne besitzen einen Eigendrehimpuls oder „Spin“  $P$ .
- $P$  ist **gequantelt**

$$P = \hbar \sqrt{I(I + 1)}$$

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$  und  $h$ : das Plancksche Wirkungsquantum.

$I$ : Kernspinquantenzahl (kurz: auch Spin).

$$I \in \{0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots\}.$$

- Kerne, die einen Drehimpuls besitzen, haben auch ein **magnetisches Moment**  $\mu$ , das **parallel** zu  $P$  ist

$$\mu = \gamma P$$

Die Konstante  $\gamma$  heißt magnetogyrisches Verhältnis.

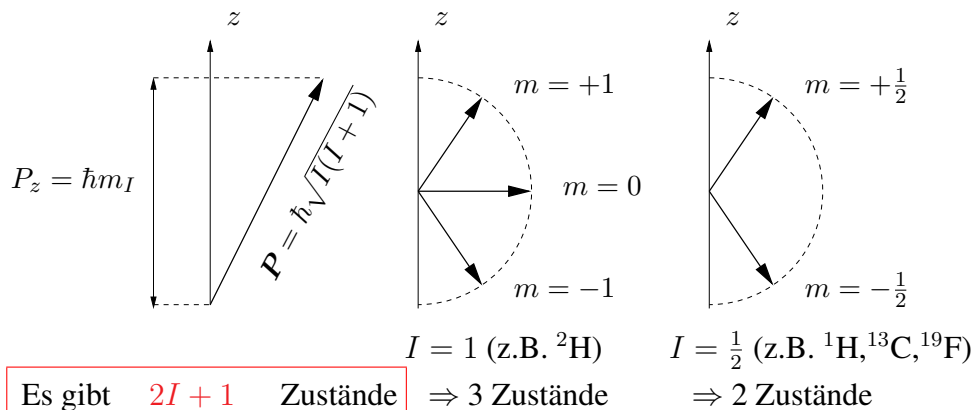
- Jede Kernsorte hat ihre eigene charakteristische Werte für  $I$  und  $\gamma$ .

- Nicht nur der Eigendrehimpuls  $P$  ist in seiner Größe gequantelt, sondern auch seine Komponente in einer beliebigen Richtung

$$P_z = \hbar m_I$$

wobei  $m_I$ , die Magnetquantenzahl, die Werte  $I, (I - 1), (I - 2) \dots -I$  annehmen darf.

Man spricht von Richtungsquantelung.



## 2. Eigenschaften einiger Kerne

Kern-Isotop	Spin $I$	Anzahl Zustände $2I + 1$	natürliche Häufigkeit (%)	magnetogyrisches Verhältnis $10^7 \text{ rad T}^{-1}\text{s}^{-1}$	NMR-Frequenz (MHz) (bei $B_0 = 2.35\text{T}$ )
$^1\text{H}$	$\frac{1}{2}$	2	99.98	26.75	100.00
$^2\text{H}$	1	3	0.02	4.11	15.35
$^{12}\text{C}$	0	1	98.89	-	-
$^{13}\text{C}$	$\frac{1}{2}$	2	1.11	6.73	25.14
$^{14}\text{N}$	1	3	99.63	1.93	7.22
$^{15}\text{N}$	$\frac{1}{2}$	2	0.37	-2.71	10.13
$^{16}\text{O}$	0	1	99.96	-	-
$^{17}\text{O}$	$\frac{5}{2}$	6	0.04	-3.63	13.56
$^{19}\text{F}$	$\frac{1}{2}$	2	100	25.18	94.08
$^{31}\text{P}$	$\frac{1}{2}$	2	100	10.84	40.48

*Beide Werte sind groß : das Signal wird stark  
 ⇒ die Messzeit ist kurz (ca. 1 Min.)  
 ⇒ kleine Mengen (1 mg) sind messbar*

Kern-Isotop	Spin $I$	Anzahl Zustände $2I + 1$	natürliche Häufigkeit (%)	magnetogyrisches Verhältnis $10^7 \text{ rad T}^{-1}\text{s}^{-1}$	NMR-Frequenz (MHz) (bei $B_0 = 2.35\text{T}$ )
$^1\text{H}$	$\frac{1}{2}$	2	99.98	26.75	100.00
$^2\text{H}$	1	3	0.02	4.11	15.35
$^{12}\text{C}$	0	1	98.89	-	-
$^{13}\text{C}$	$\frac{1}{2}$	2	1.11	6.73	25.14

*$I = 0$   
 Nicht messbar.*

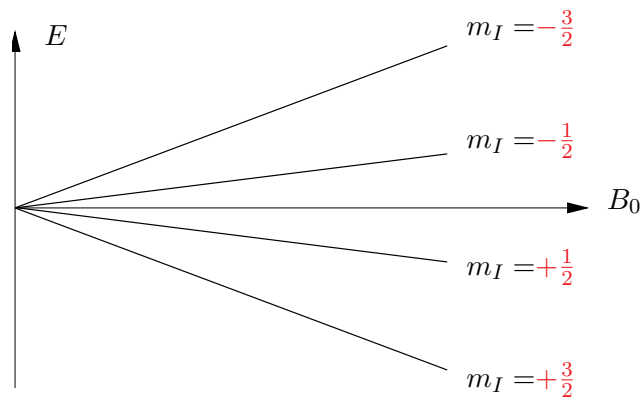
*Beide Werte sind klein : das Signal wird schwach  
 ⇒ die Messzeit ist lang (1 Std. - 64 Std.)  
 ⇒ mehr Substanz nötig*

### 3. Wechselwirkung zwischen magnetischem Moment $\mu$ und äußeren Magnetfeld $B_0$

- In Abwesenheit eines Magnetfeldes ist die Energie eines Kernes unabhängig von der Quantenzahl  $m_I$ .
- In Gegenwart eines Magnetfeldes  $B_0$  entlang der  $z$ -Achse wird die Energie gegeben durch

$$E = -\mu \cdot B_0 = -\mu_z B_0 = -\gamma P_z B_0 = -\gamma \hbar m_I B_0$$

- Es gibt  $(2I+1)$  nicht-entartete Energieniveaus, z.B. für  $I = \frac{3}{2}$  gibt es  $4$  Energieniveaus

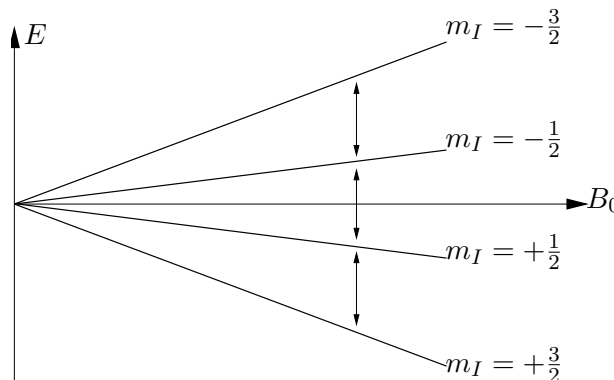


- Übergänge zwischen den Niveaus können durch *elektromagnetische Strahlung* erzeugt werden.
- Die Frequenz der Strahlung  $\nu$  entspricht der Bohr-Bedingung

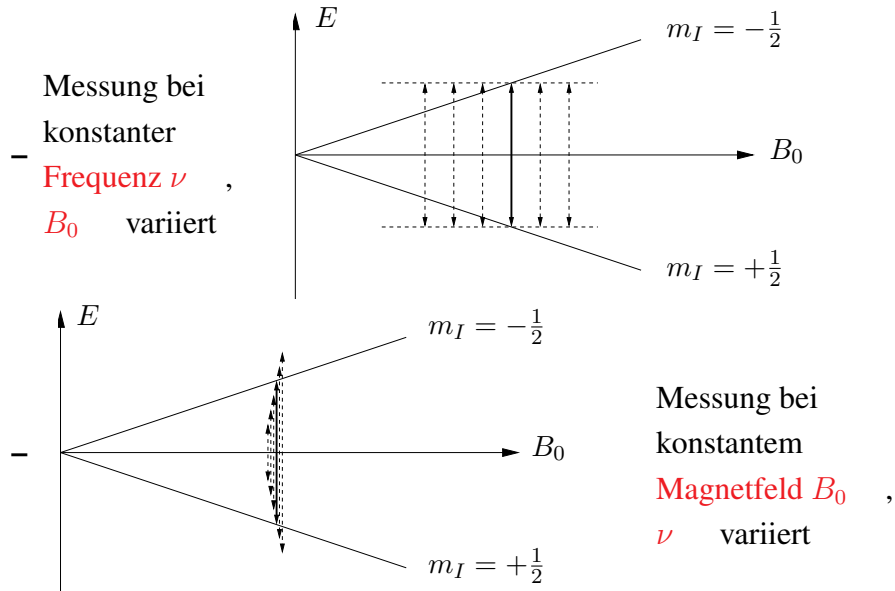
$$h\nu = \Delta E$$

- Weil nur Übergänge mit  $\Delta m = \pm 1$  erlaubt sind, gilt für die NMR

$$h\nu = \gamma \hbar B_0 \quad \nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_0$$



- Es gibt zwei Möglichkeiten, die Übergänge zu registrieren:



– Nur die letzte Methode wird heute benutzt.

#### 4. NMR—eine Radio-Frequenz-Spektroskopie

- Die NMR-Frequenzen liegen im MHz-Bereich  
 $B_0$ : äußeres Magnetfeld (Geräte spezifisch)  
 $\gamma$ : magnetogyrisches Verhältnis (Kern spez.)
- Ein NMR-Geräte wird nach der Protonen-Frequenz bezeichnet (z.B. 200MHz-Gerät), nicht nach seiner Feldstärke.

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_0$$

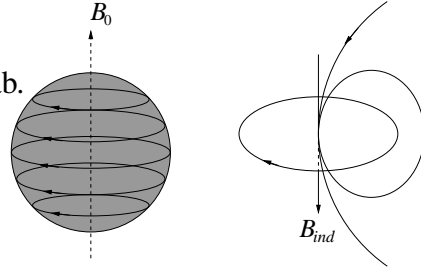
Kern	NMR-Frequenz (MHz) bei $B_0 =$				$\gamma$ $10^7 \text{ rad T}^{-1}\text{s}^{-1}$	Häufigkeit (%)	Empfindlichkeit (bei nat. Häuf.)
	4.7 T	7.0 T	9.4 T	14.1 T			
$^1\text{H}$	200	300	400	600	26.75	99.98	1.00
$^{19}\text{F}$	188	282	376	564	25.2	100.00	0.83
$^{31}\text{P}$	81	121	162	243	10.8	100.00	$6.63 \times 10^{-2}$
$^{13}\text{C}$	50	75	100	151	6.73	1.11	$1.76 \times 10^{-4}$
$^{15}\text{N}$	20	30	40	61	-2.7	0.37	$3.85 \times 10^{-6}$

- Das Signal-Rausch-Verhältnis (Empfindlichkeit) hängt von  $\gamma$ ,  $B_0$  und der natürlichen Häufigkeit ab ( $\sim \gamma^{5/2}, B_0^{3/2}$ , Häufigkeit)
- Wichtige Kerne wie ( $^{13}\text{C}$ ) sind sehr unempfindlich verglichen mit  $^1\text{H}$ .  
 $\Rightarrow$  längere Messzeiten bzw. mehr Substanz nötig

## Die chemische Verschiebung

### 1. Abschirmung

- Die Elektronen **schirmen** den Kern ab.  
Die Elektronen rotieren um  $B_0$  und induzieren ein **lokales** Feld  $B_{ind}$ , **entgegengesetzt**  $B_0$ .



- Der Kern spürt ein **effektives** Feld  $B_{eff} = B_0(1 - \sigma)$ , wobei die Abschirmungskonstante  $\sigma$  sehr klein ist (typischerweise  $10^{-6}$ ).
- Chemisch **nicht** -äquivalente Kerne sind **unterschiedlich** abgeschirmt ( $\sigma_j$ ) (es wirken daher unterschiedliche  $B_{eff}$ ) und liefern deshalb im Spektrum getrennte Resonanzsignale

$$\nu_j = \frac{\gamma}{2\pi} B_0(1 - \sigma_j) = \frac{\gamma}{2\pi} B_{eff}$$

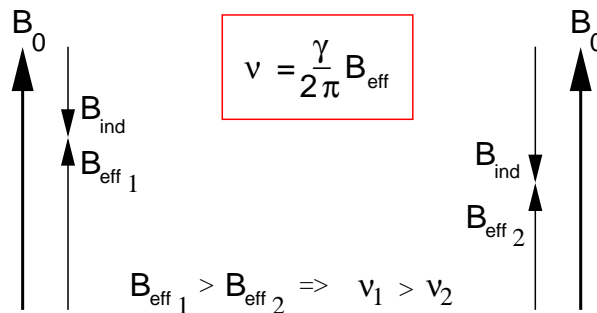
$\nu_j$ : NMR-Frequenz für Kern  $j$

## Spektrum-Wegweiser



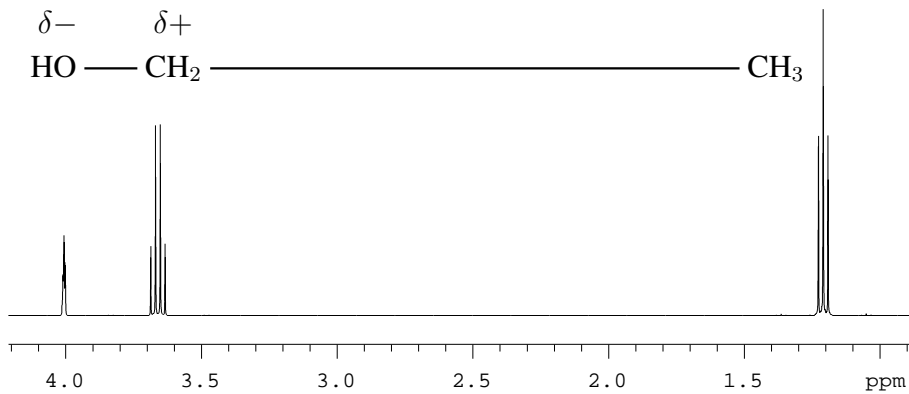
**geringe** Abschirmung  
**kleine** Elektronendichte

**starke** Abschirmung  
**große** Elektronendichte



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

Es gibt drei unterschiedliche Arten von Wasserstoff (-OH,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ) und man sieht drei Signale bei unterschiedlichen Frequenzen.

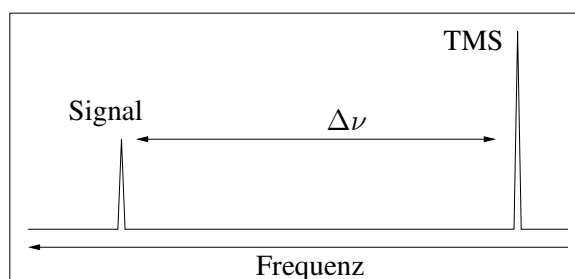


Warum ist das  $\text{CH}_2$ -Signal weiter links als das  $\text{CH}_3$ -Signal?

- O **zieht Elektronen ab**  $\Rightarrow$  Entschirmung an  $\text{CH}_2$
- $\Rightarrow B_{ind}$  an  $\text{CH}_2$  wird **kleiner**  $\Rightarrow B_{eff}$  an  $\text{CH}_2$  wird **größer**
- $\Rightarrow \nu$  von  $\text{CH}_2$  wird **größer**  $\Rightarrow$  weiter **links** im Spektrum

## 2. Referenzsubstanz

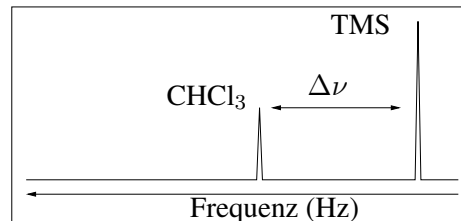
- Man misst nicht die absoluten Frequenzen, sondern die **Frequenz-Differenzen**  $\Delta\nu$  zwischen den Signalen der untersuchten Substanz und dem einer **Referenzsubstanz**.
- Die Referenzsubstanz mischt man mit der zu untersuchenden Substanzprobe (innerer Standard).
- Häufig verwendet man **Tetramethylsilan** (TMS) =  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  als Referenzsubstanz in der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie.
- TMS ist chemisch inert, leicht zu entfernen, und gibt ein **Singulett** bei niedriger Frequenz.



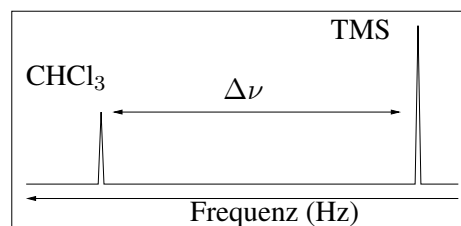
### 3. Die $\delta$ -Skala

- Die NMR-Frequenzen (Hz) sind **feldabhängig** :  $\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 (1 - \sigma)$
- Die Frequenz- **Differenzen** ( $\Delta\nu$ ) sind auch feldabhängig.

- Spektrum auf einem 300 MHz Gerät ( $B_0 = 7\text{ T}$ )



- Spektrum auf einem 600 MHz Gerät ( $B_0 = 14\text{ T}$ )



- Die Frequenz-Differenz  $\Delta\nu$  (Hz) auf dem 600er-Gerät ist **zweimal** so groß wie die Differenz auf dem 300er-Gerät.

- Als **„chemische Verschiebung“** definiert man eine dimensionslose Größe  $\delta$

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

- $\delta$  ist **feldunabhängig**

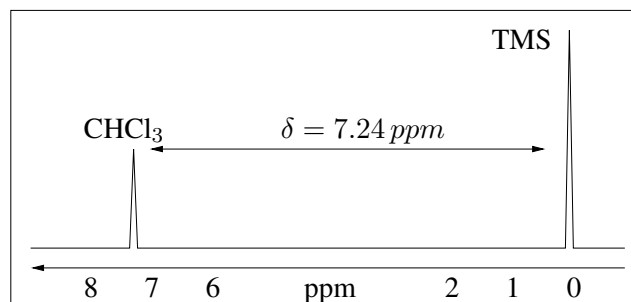
$$\begin{aligned} \delta &= \frac{\nu_{\text{Sub.}} - \nu_{\text{Ref.}}}{\nu_{\text{Ref.}}} \cdot 10^6 = \frac{\frac{\gamma}{2\pi} B_0 (1 - \sigma_S) - \frac{\gamma}{2\pi} B_0 (1 - \sigma_R)}{\frac{\gamma}{2\pi} B_0 (1 - \sigma_R)} \cdot 10^6 \\ &= \frac{\frac{\gamma}{2\pi} (1 - \sigma_S) - \frac{\gamma}{2\pi} (1 - \sigma_R)}{\frac{\gamma}{2\pi} (1 - \sigma_R)} \cdot 10^6 \end{aligned}$$

- Als Maßeinheit für die  $\delta$ -Skala erhält man **„ppm“** (parts per million).

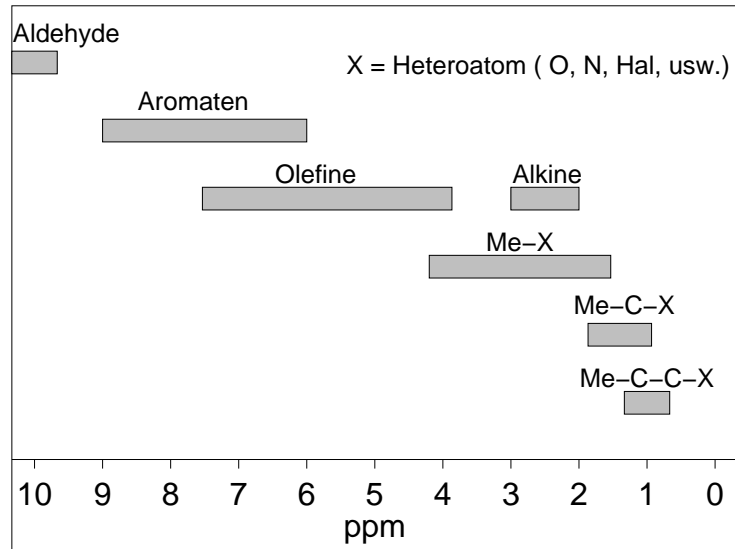
Für alle NMR-Geräte

**gleich !**

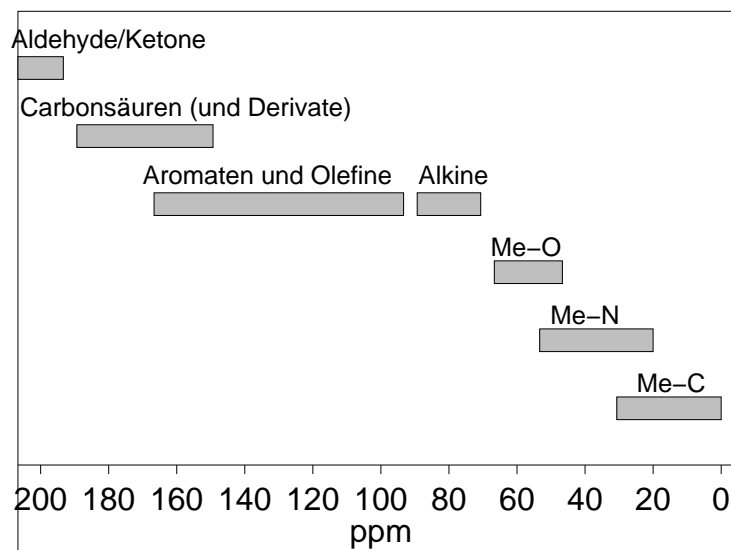
Die ppm-Zahlen sind **unabhängig** vom Magnetfeld  $B_0$ .



- Die  $^1\text{H}$  chemischen Verschiebungen liegen meistens zwischen 0 ppm und 10 ppm.



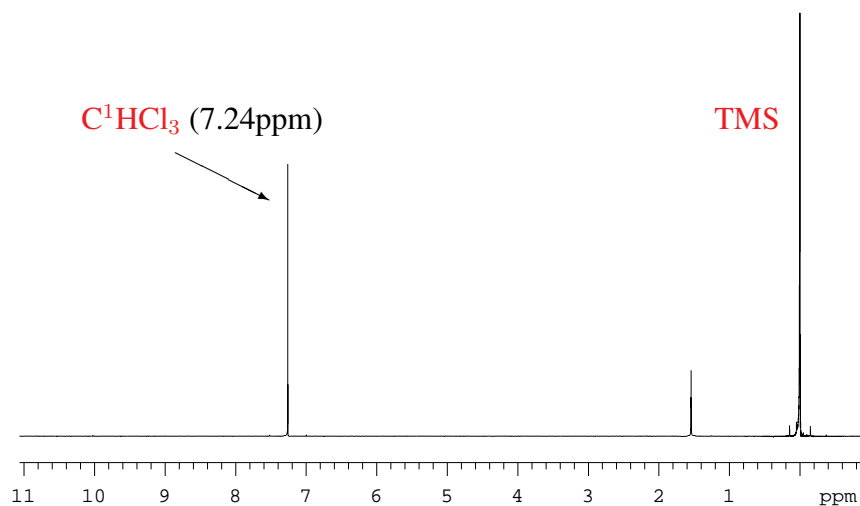
- Die  $^{13}\text{C}$  chemischen Verschiebungen liegen meistens zwischen 0 ppm und 200 ppm.



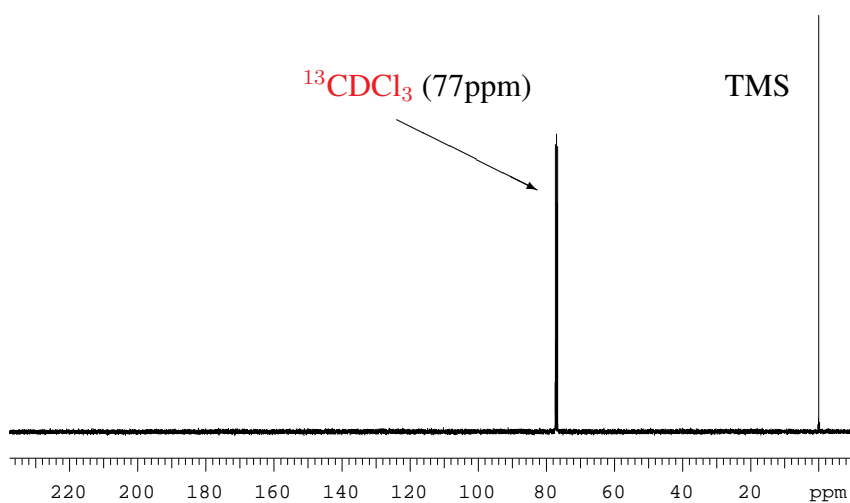


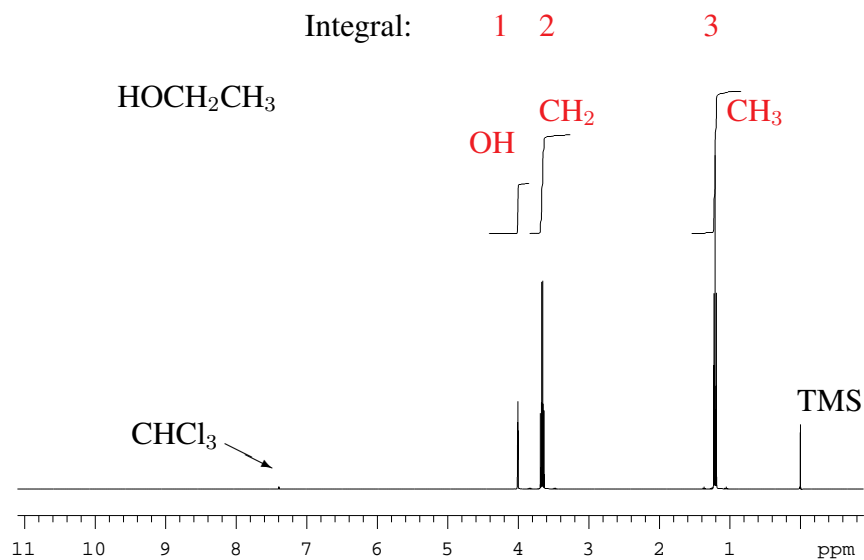
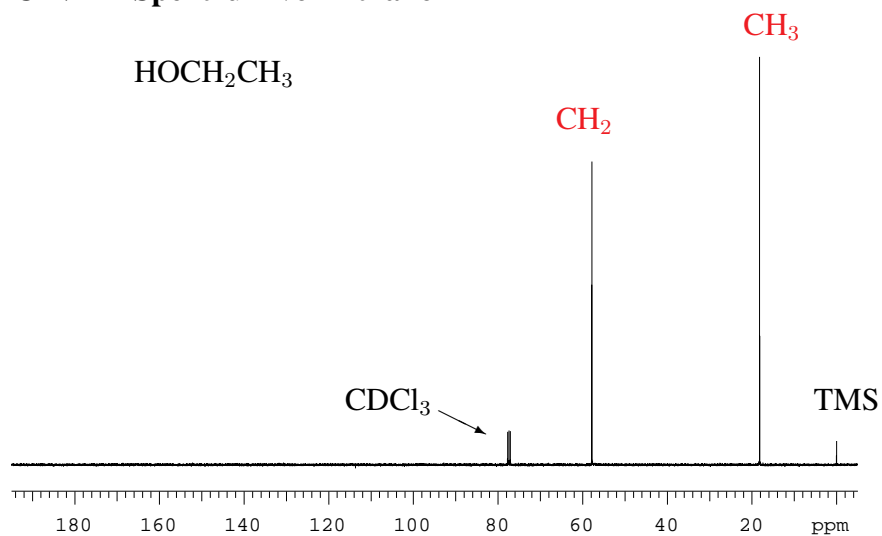
## Einige typische NMR-Spektren

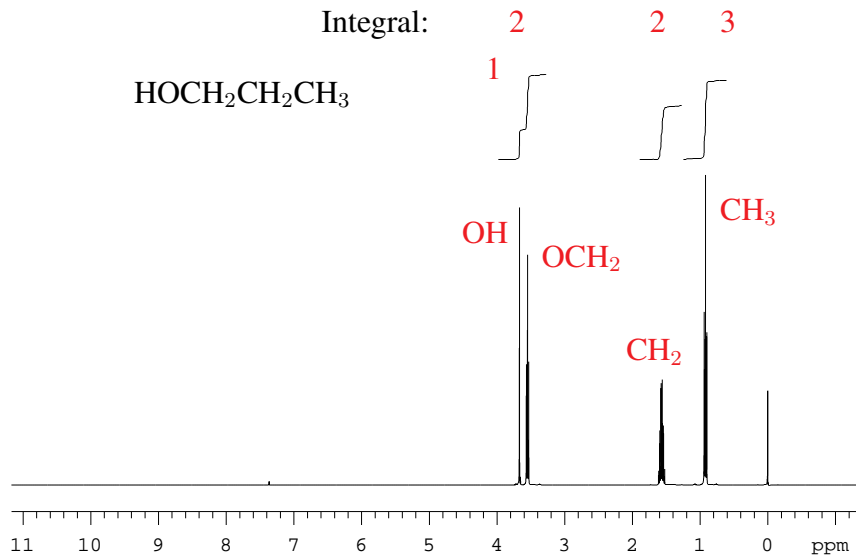
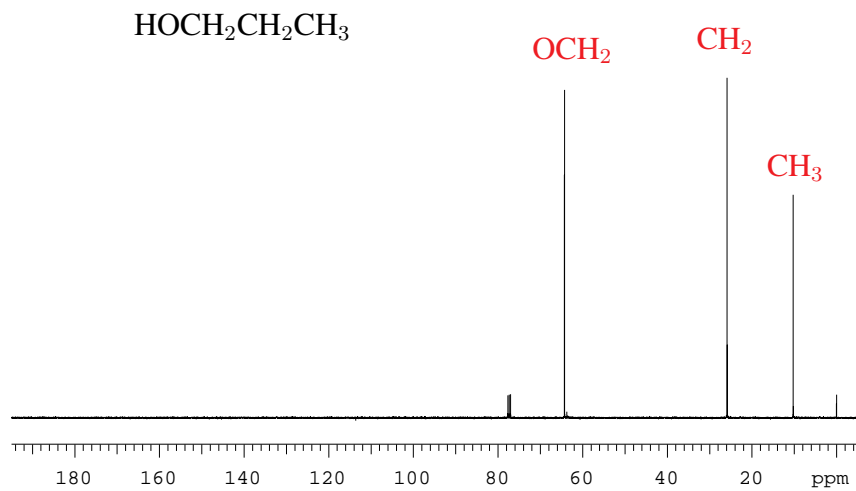
### 1. $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Lösemittels $\text{CDCl}_3$ (99.5% deuteriert)



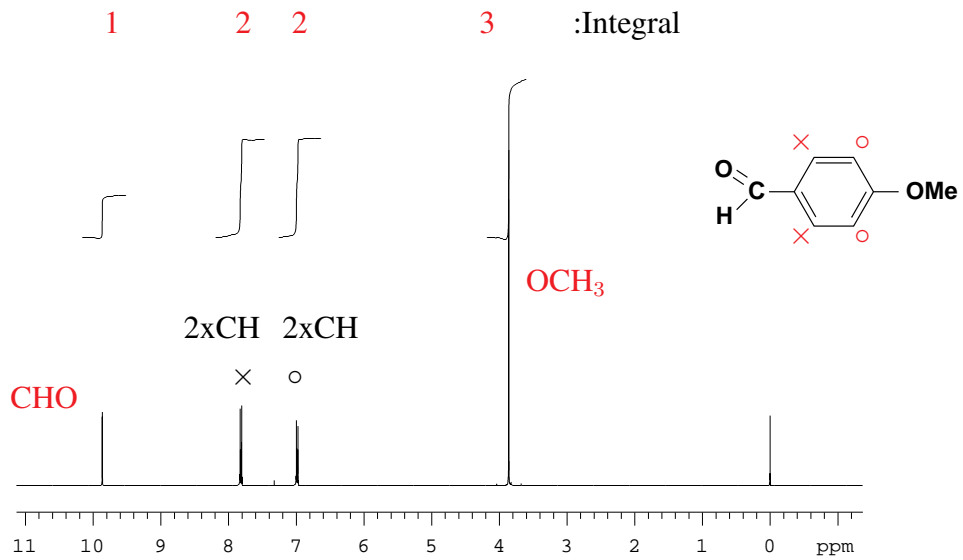
### 2. $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Lösemittels $\text{CDCl}_3$



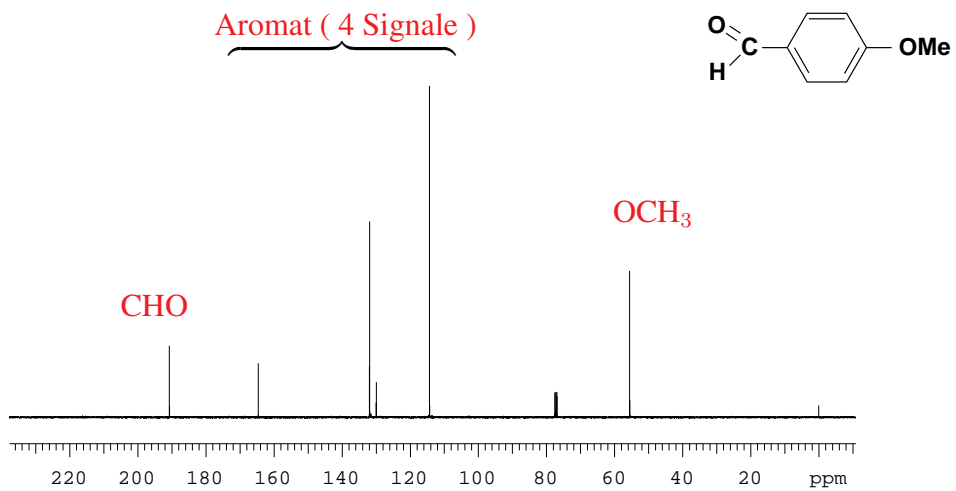
3.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Ethanol4.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Ethanol

5.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von n-Propanol6.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von n-Propanol

7.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Anisaldehyd



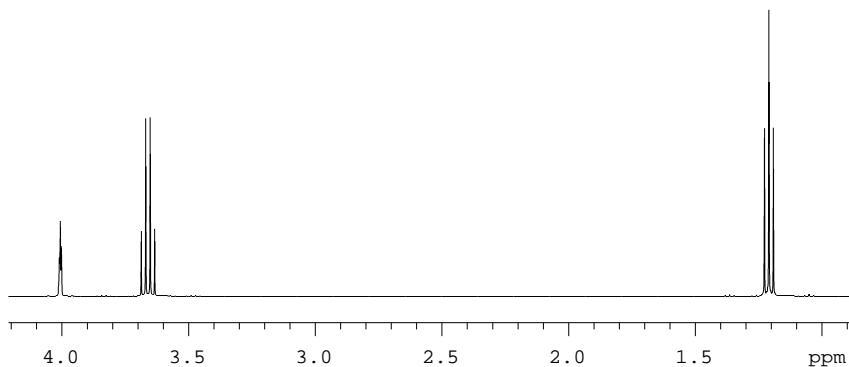
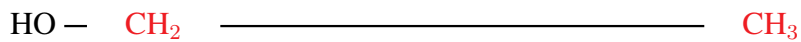
8.  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von Anisaldehyd



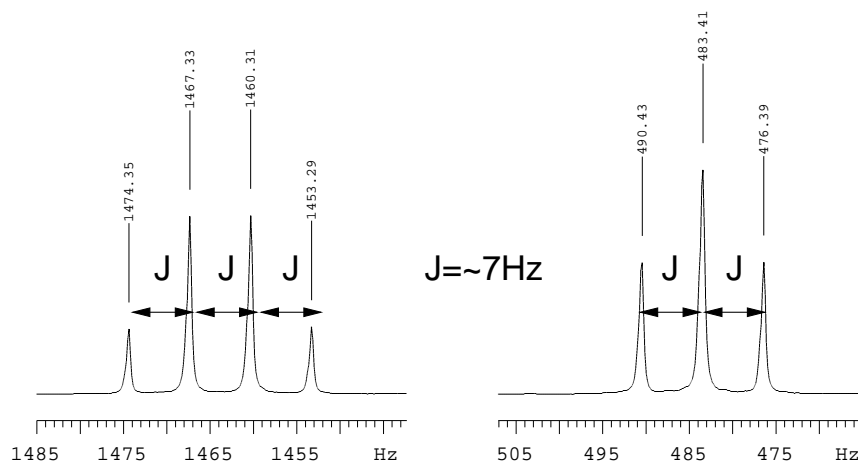
### Spin-Spin-Kopplung

#### 1. Aufspaltung der Signale

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Ethanol sind die Signale der  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_3$ -Gruppen **aufgespalten**. Die Ursache ist die Wechselwirkung zwischen den Methylen- und den Methyl-Protonen



$J$  = Kopplungskonstante



Quartett

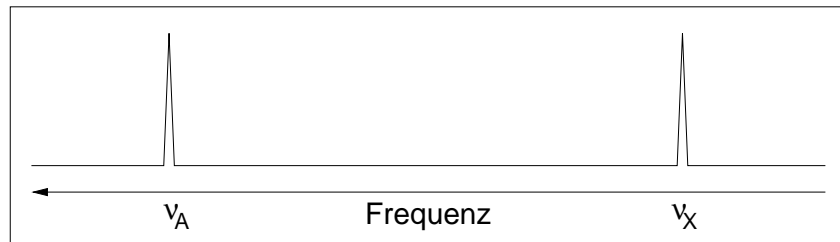
gleicher Abstand  $J$  (Hz)  
Verhältnis 1:3:3:1

Triplett

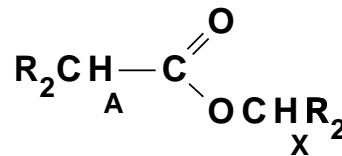
gleicher Abstand  $J$  (Hz)  
Verhältnis 1:2:1

## 2. Wechselwirkung zwischen Spin und Spin

- Magnetische Kerne können sich **gegenseitig beeinflussen**.
- Als Beispiel nehmen wir zwei Protonen A und X ( $I = \frac{1}{2}$ ); nicht benachbart, also  $J_{AX} = 0$ 
  - **ohne** Wechselwirkung mit X hat A ein Spektrum mit **einer** Linie bei  $\nu_A = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 (1 - \sigma_A)$

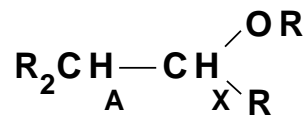


z.B. AX-Spinsystem mit  $J_{AX} = 0$

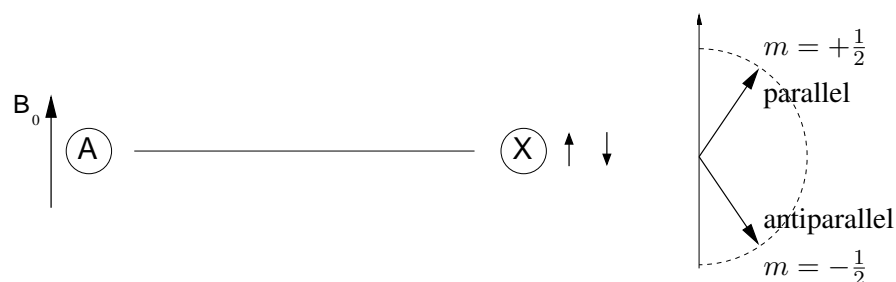


- sitzen die Protonen A und X an benachbarten C-Atomen, spüren Sie gegenseitig eine Wechselwirkung. A sieht in welchem magnetischen Zustand X ist. ( $I = \frac{1}{2} \Rightarrow 2$  Zustände)

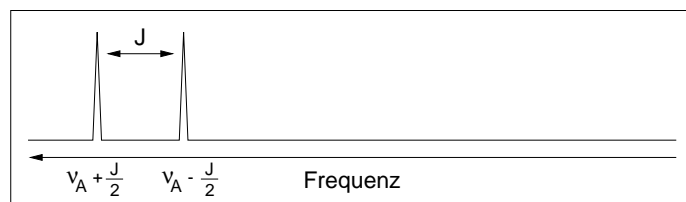
z.B. AX-Spinsystem mit  $J_{AX} \neq 0$



Im Magnetfeld  $B_0$  ist X in einem Zustand entweder mit  $m_I = +\frac{1}{2}$  oder mit  $m_I = -\frac{1}{2}$ . Die zwei Zustände kann man als **parallel** ( $\uparrow$ ) oder **antiparallel** ( $\downarrow$ ) zu  $B_0$  bezeichnen.

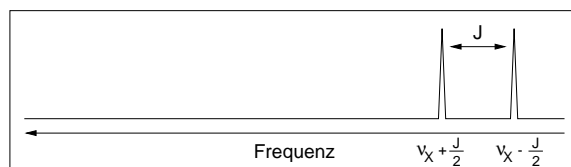


- wenn X im **parallelen** Zustand ist, wird das Magnetfeld an A durch die Wechselwirkung  $B_0 \uparrow$  um den Betrag  $\frac{\pi J}{\gamma}$  abgesenkt.
- wenn X im **antiparallelen** Zustand ist, wird das Magnetfeld an A durch die Wechselwirkung  $B_0 \downarrow$  um den Betrag  $\frac{\pi J}{\gamma}$  angehoben.
- A sieht **zwei** Magnetfelder,  $B_0(1 - \sigma_A) + \frac{\pi J}{\gamma}$  und  $B_0(1 - \sigma_A) - \frac{\pi J}{\gamma}$ , und liefert Signale bei **zwei** Frequenzen,  $\nu_A - \frac{J}{2}$  und  $\nu_A + \frac{J}{2}$

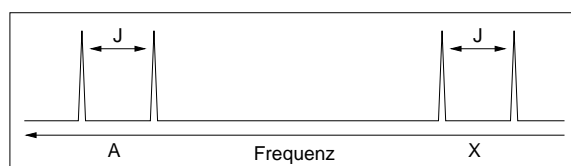


- da ungefähr gleich viele X Kerne parallel ( $\uparrow$ ) wie antiparallel ( $\downarrow$ ) zu  $B_0$  sind, erscheinen im Spektrum **zwei** Signale **gleicher** Intensität

- die analoge Betrachtung gilt für X, denn die Kopplung mit A verursacht zwei X-Signale.



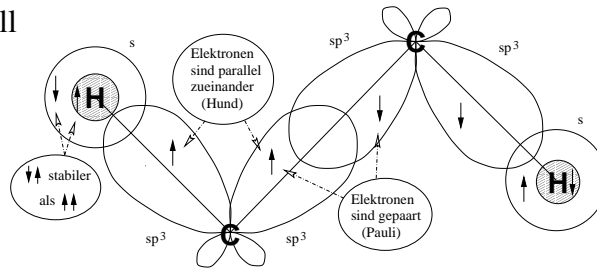
- das Spektrum des AX-Systems ( $J_{AX} \neq 0$ ) besteht aus **zwei Dubletts**



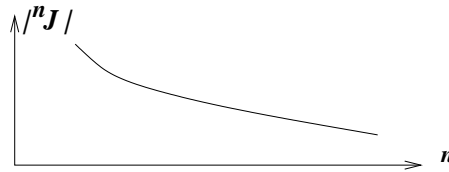
Die Wechselwirkung, die zu diesen Aufspaltungen führt, ist die *indirekte Spin-Spin Kopplung* ; indirekt deswegen, weil die Kopplung über Bindungen hinweg erfolgt.

- $J_{AX}$  ( **Hz** ) ist die *indirekte* oder *skalare* **Kopplungskonstante** .
- $J_{AX}$  ist **feldunabhängig** .

• Dirac-Modell



- eine Kette von Kern-Elektron- und Elektron-Elektron-Interaktionen führt zu einer Energiedifferenz zwischen  $H(\uparrow)H(\uparrow)$  und  $H(\uparrow)H(\downarrow)$ .
- die Kern-Kern-Wechselwirkung erfolgt über die Spins der **Bindungselektronen**.
- die Spin-Spin-Kopplung ist abhängig von der **Art und Anzahl** der Bindungen  $n$  zwischen den koppelnden Kernen.
- im allgemeinen wird  ${}^nJ$  betragsmässig **kleiner**, je **größer** der Abstand ist.

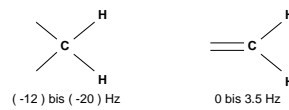


3.  ${}^1H$ - ${}^1H$ -Spin-Spin-Kopplung

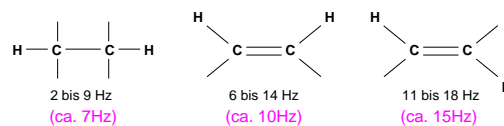
Für **Einfach** bindungen sind nur Kopplungen über **2** oder **3** Bindungen signifikant.

Bei **Doppel-** und **Dreifach** bindungen sieht man Kopplungen über **mehr als 3** Bindungen.

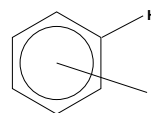
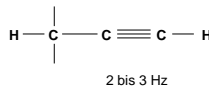
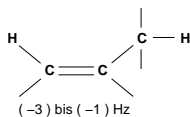
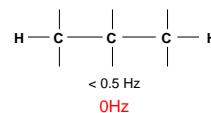
- Geminale Kopplungen ( ${}^2J_{gem}$ )



- Vicinale Kopplungen ( ${}^3J_{vic}$ )



- “Long-Range” Kopplungen

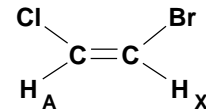
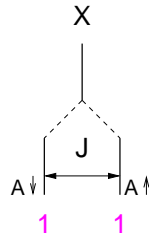
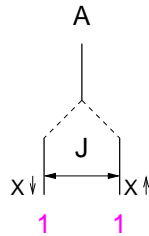


J (ortho) = 7 bis 10 Hz (ca. 8Hz)  
 J (meta) = 2 bis 3 Hz (ca. 2Hz)  
 J (para) = 0.1 bis 1 Hz



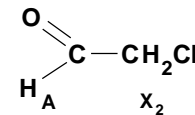
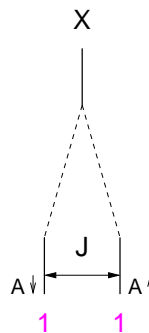
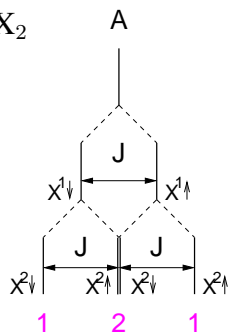
#### 4. Kopplungsmuster ( $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ )

- AX

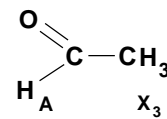
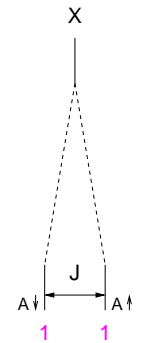
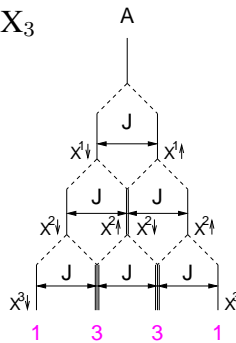


Kopplungskonstante J(Hz) (Abstand) gleich groß!

- AX<sub>2</sub>



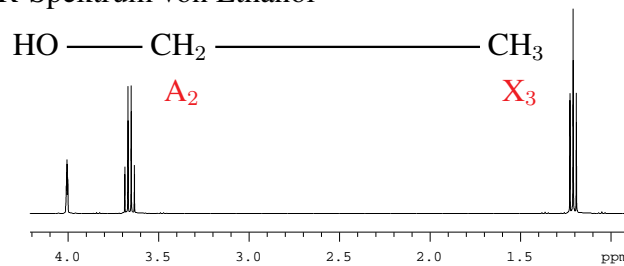
- AX<sub>3</sub>



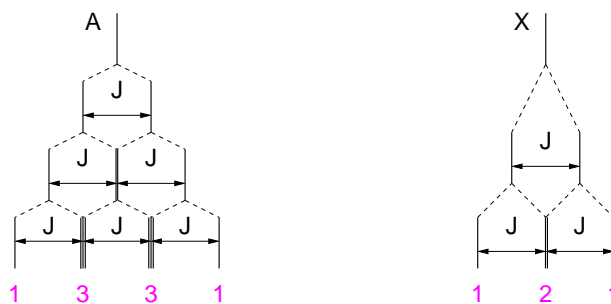
- Allgemein (Spektren 1. Ordnung)

Anzahl der koppelnden Nachbarkerne mit Spin I = 1/2	Anzahl der Linien (Multiplizität)	relative Intensitäten
0	1 (Singulett)	1
1	2 (Duplett)	1 1
2	3 (Triplett)	1 2 1
3	4 (Quartett)	1 3 3 1
4	5 (Quintett)	1 4 6 4 1
5	6 (Sextett)	1 5 10 10 5 1
6	7 (Septett)	1 6 15 20 15 6 1
7	8 (Oktett)	1 7 21 35 35 21 7 1
8	9 (Nonett)	1 8 28 56 70 56 28 8 1
9	10	1 9 36 84 126 126 84 36 9 1

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

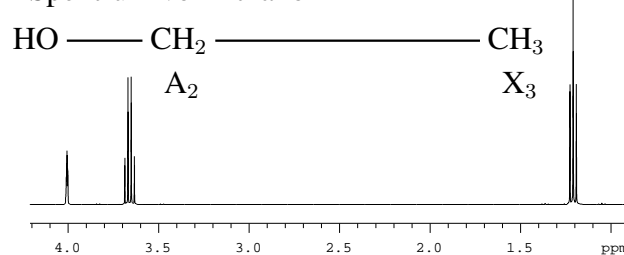


•  $A_2X_3$

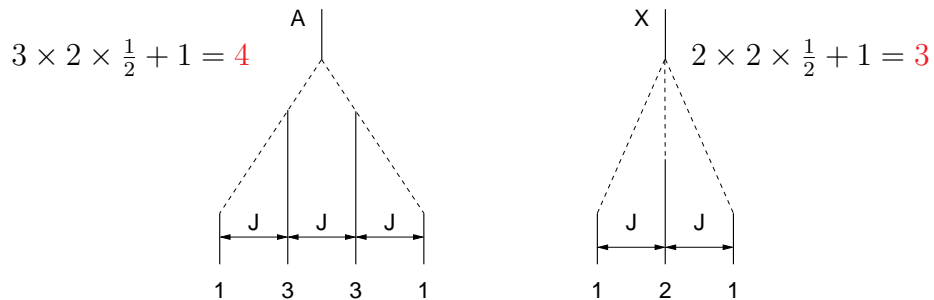


Kopplungskonstante  $J(\text{Hz})$  (Abstand) gleich groß!

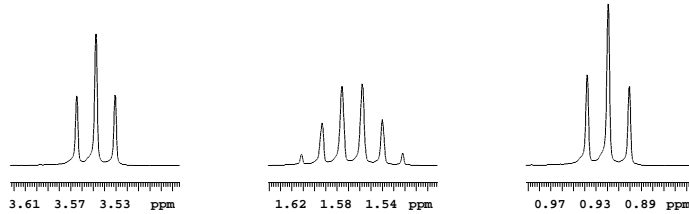
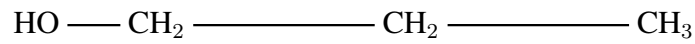
•  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Ethanol



- Das Signal eines Kernes  $A$  mit  $n$  gleiche Nachbarn  $X$  ist ein Multipllett mit  $(n \times 2I + 1)$  Linien, wobei  $I$  der Spin des Kernes  $X$  ist.

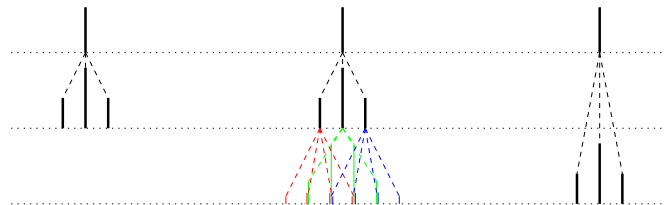


• <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von n-Propanol

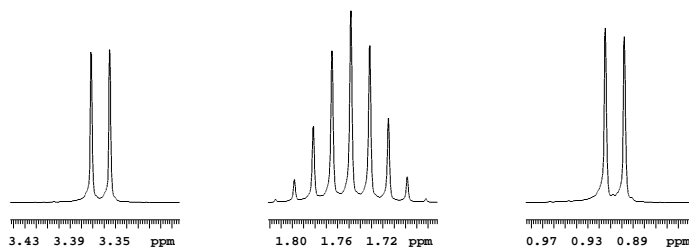
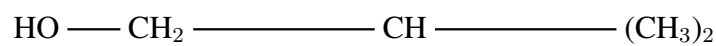


Nachbargruppen  
Nachbarkerne  
 $n \times 2I + 1$   
Aufspaltung

CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>
2	2 + 3 = 5	2
$2 \times 2 \times \frac{1}{2} + 1 = 3$	$5 \times 2 \times \frac{1}{2} + 1 = 6$	$2 \times 2 \times \frac{1}{2} + 1 = 3$
triplett	sextett	triplett



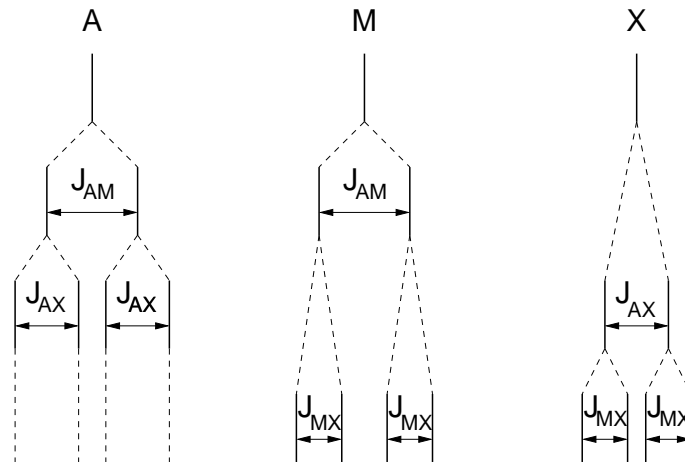
• <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Isobutanol



Nachbargruppen  
Nachbarkerne  
 $n \times 2I + 1$   
Aufspaltung

CH	CH <sub>2</sub> 2 x CH <sub>3</sub>	CH
1	2 + 2 x 3 = 8	1
$1 \times 2 \times \frac{1}{2} + 1 = 2$	$8 \times 2 \times \frac{1}{2} + 1 = 9$	$1 \times 2 \times \frac{1}{2} + 1 = 2$
duplett	nonett	duplett

• AMX

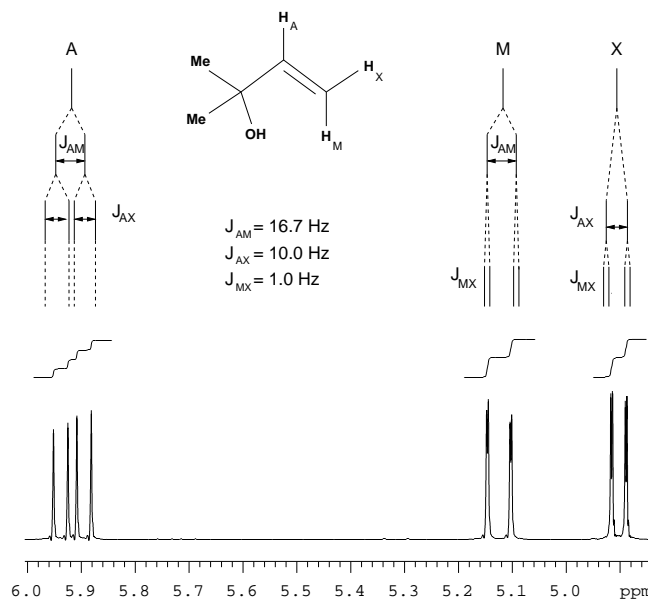


$$J_{AM} > J_{AX} > J_{MX}$$

aber:  $J_{AM}$  bei A und M gleich groß! ( $J_{AM} = J_{MA}$ )

• Beispiel:

das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 2-Methyl-3-buten-2-ol (Vinyl-Bereich)



### Fragen zu NMR

- Was bedeutet die Abkürzung NMR?
- Welche Eigenschaft müssen messbare Kerne haben? Nennen Sie einige Kerne, die messbar / nicht messbar sind.
- Welche Bedeutung hat das magnetogyrisches Verhältnis auf die praktische NMR?
- Welche Feldstärke ( $B_0$ ) hat ein 300 MHz-NMR-Gerät?
- Die  $^{13}\text{C}$ -Frequenz an einem 300 MHz-NMR-Gerät ist 75 MHz, warum?
- Wie groß ist die  $^{13}\text{C}$ -Frequenz bei einem 400 bzw. 600 MHz-Gerät?
- Ein  $^1\text{H}$ -Spektrum wird in etwa 1 Min. aufgenommen, für ein  $^{13}\text{C}$ -Spektrum braucht man je nach Substanzmenge 1 bis 24 Std. Wovon ist die Empfindlichkeit einer Messung abhängig?

- Die Verschiebung eines Protonensignals hängt von der chemischen Umgebung ab, in der er sich befindet. Warum? Erklären Sie möglichst genau.
- Warum hat man eine Referenzsubstanz eingeführt? Welche verwendet man für Protonenspektren? Welche Eigenschaften sollte sie haben?
- Warum hat man eine ppm-Skala eingeführt?
- Welche Information erhält man, wenn man die Verschiebung betrachtet?
- Welche Information erhält man, wenn man die Kopplung betrachtet?
- Welche Information erhält man, wenn man das Integral betrachtet?
- Welche Bedeutung hat die Spin-Spin-Kopplung in der NMR? Erklären Sie möglichst anschaulich.
- Wie entsteht ein  $\text{AX}_3$ -Kopplungsmuster?
- Was ist eine Kopplungskonstante? Wo tritt sie auf?