

Probenvorbereitung

Um ein NMR-Spektrum zu messen, löst man die Substanz in **deutertem** Lösemittel und gibt die Lösung in ein Glasröhrchen. Als Lösemittel kommen viele Flüssigkeiten in Betracht. Welche Lösemittel man wählt, ist eine Frage der **Löslichkeit**, der **Lage** der Lösemittelsignale, der **Messtemperatur** und letztendlich des Preises. Die Lösung sollte **klar und sauber** sein und die Füllhöhe etwa **5cm** betragen.

NMR-Signale sind sehr **schwach**. Um die Empfindlichkeit der Messung zu **erhöhen** (d.h. das S/N-Verhältnis zu **verbessern**), nimmt man mehrere FIDs hintereinander auf. Für Kerne wie ^1H (**100%** vorhanden, **hohe** γ -Wert) braucht man normalerweise 8 oder 16 FIDs. Für Kerne wie ^{13}C (**1%** vorhanden, **niedrige** γ -Wert) sind mehr FIDs nötig. Oft liegt die Messzeit für ^{13}C bei mehreren **Stunden**, weil **tausende** von FIDs gemessen werden müssen. Wenn man die Konzentration **verdoppelt**, wird die Messzeit um den Faktor **vier** kleiner.

1. Warum deuterte Lösemitteln?

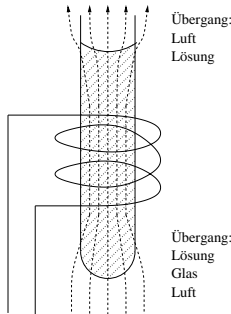
- Zum Teil benutzt man deuterte Lösemittel in der ^1H -NMR, weil die Signale eines **protonierten** Lösemittels so **groß** wären, dass man Probleme hätte, andere Signale in der Nähe zu sehen.
- Das ^2H -Signal des Lösemittels wird zur **Stabilisierung** des Magnetfeldes herangezogen. Die Messung eines NMR-Spektrums erfordert eine extreme **Stabilität** des Magnetfeldes, davon hängen die NMR-Frequenzen ab (wir messen Frequenzen von etwa 100 MHz mit einer **Präzision** von besser als 0.1 Hz; vergleichbar wäre, die Entfernung München—Rom mit einer Genauigkeit von 1 mm zu bestimmen!)

Moderne NMR-Geräte **überwachen** ständig die Resonanz-Frequenz des Lösemittels ν_0 . Weil diese ^2H -Frequenz im steten Verhältnis zum Magnetfeld

$$\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} B_0$$

bleibt, zeigt eine **Abweichung** der Frequenz, dass das **Feld B_0** sich **geändert** hat. Die Geräte-Elektronik kann dann Maßnahmen einleiten, um das Feld zu korrigieren. Das Feld bleibt somit an der Frequenz **„geloct“** und man spricht von einem **„Deuterium-Lock“**.

2. Warum 5 cm Füllhöhe?



Die Magnetfeldstärke ist von der **magnetischen Suszeptibilität** des Lösemittels abhängig. Insbesondere wo die Suszeptibilität sich **ändert**, z.B. an der Lösemittel-Luft-Schnittstelle, ändert sich auch die Magnetfeldstärke. Die Meßspule ist etwa **2 cm** lang. Wenn das Feld über diese Länge **homogen** sein sollte, muss die Füllhöhe etwas länger sein.

Es ist wichtig, dass das Magnetfeld homogen ist, weil eine **Streuung** in B_0 zu einer Streuung der **Frequenz ν_0** führen würde. Dies hätte eine **Verbreiterung** der NMR-Linien und somit eine Verschlechterung der Auflösung im Spektrum zur Folge.

3. Warum sauber?

Wenn Kristalle oder sonstige Teilchen in der Lösung herumschwimmen, leidet die **Homogenität**, da die Magnetfeldlinien im Meßbereich Übergänge von fest zu flüssig haben. Die Spektrum-Auflösung wird schlechter.

4. Deuterierte Lösemitteln

Lösemittel	δ_H (ppm)	δ_C (ppm)	Schmp. (°C)	Sdp. (°C)
CDCl_3	7.24	77.23	-64	62
$\text{DMSO-}d_6$	2.50	39.51	18	189
$\text{Aceton-}d_6$	2.05	206.68, 29.92	-94	57
$\text{Benzol-}d_6$	7.16	128.39	5	80
D_2O	4.80	-	4	101
CD_3OD	4.78, 3.31	49.15	-98	65
CD_3CN	1.94	118.69, 1.39	-45	82
CD_2Cl_2	5.32	54.00	-95	40
$\text{THF-}d_8$	3.58, 1.73	67.57, 25.37	-109	66

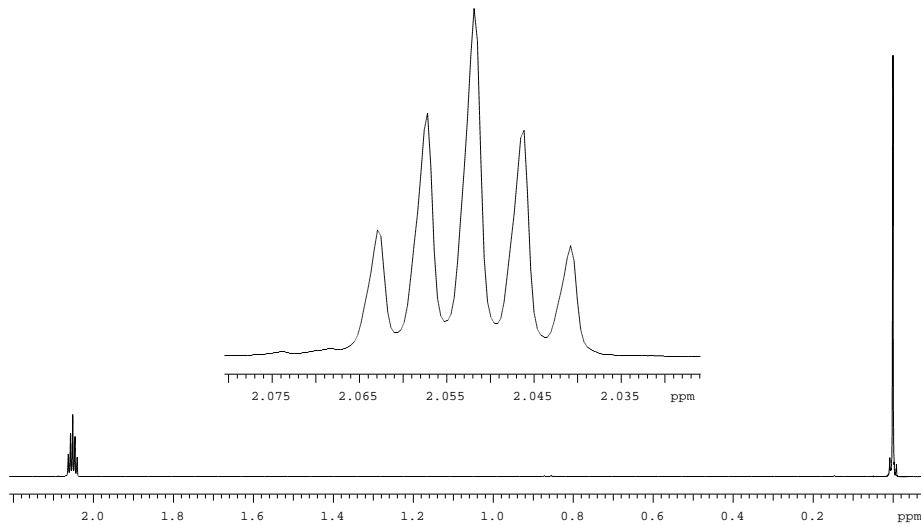
5. Typische Messzeiten

^1H	COSY	HSQC	HMBC	^{13}C	NOESY
1-2 Min.	10-20 Min.	20-40 Min.	40-90 Min.	1-8 Std.	3-6 Std.

Beispielspektren

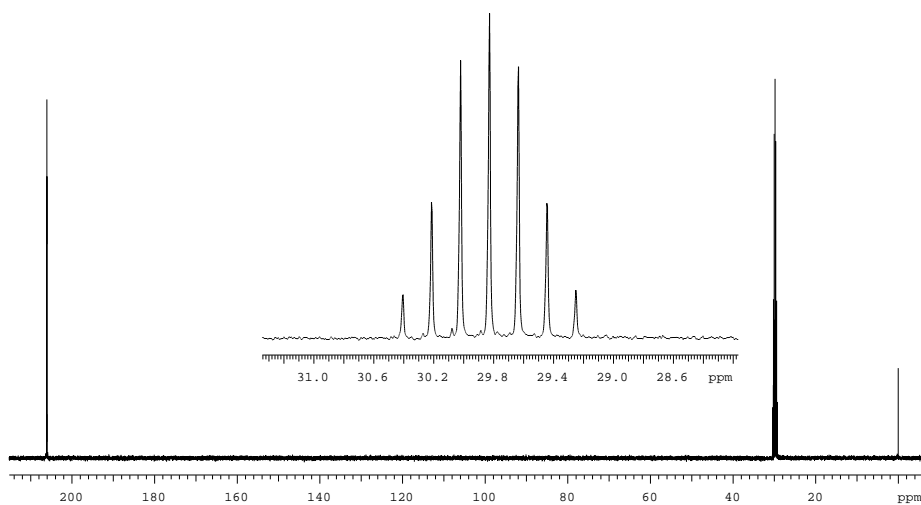
1. Aceton- d_6

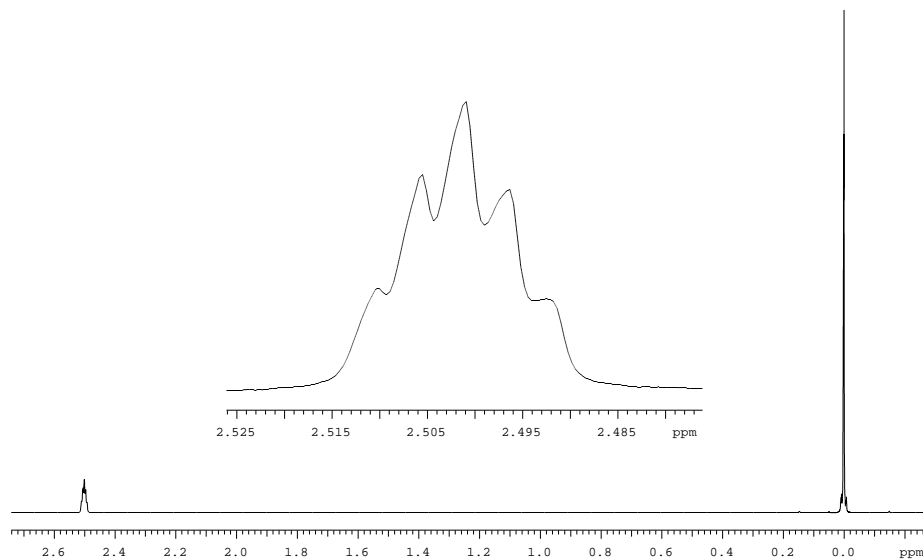
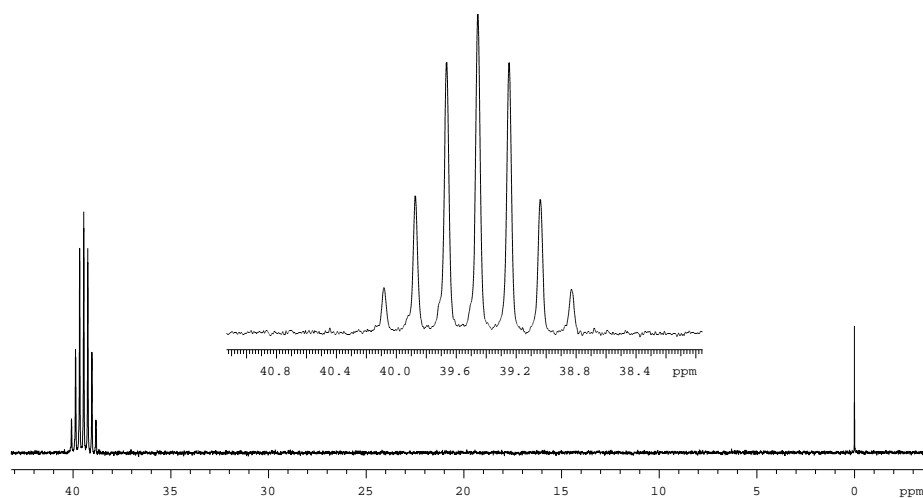
^1H ($\delta = 2,05$ ppm)

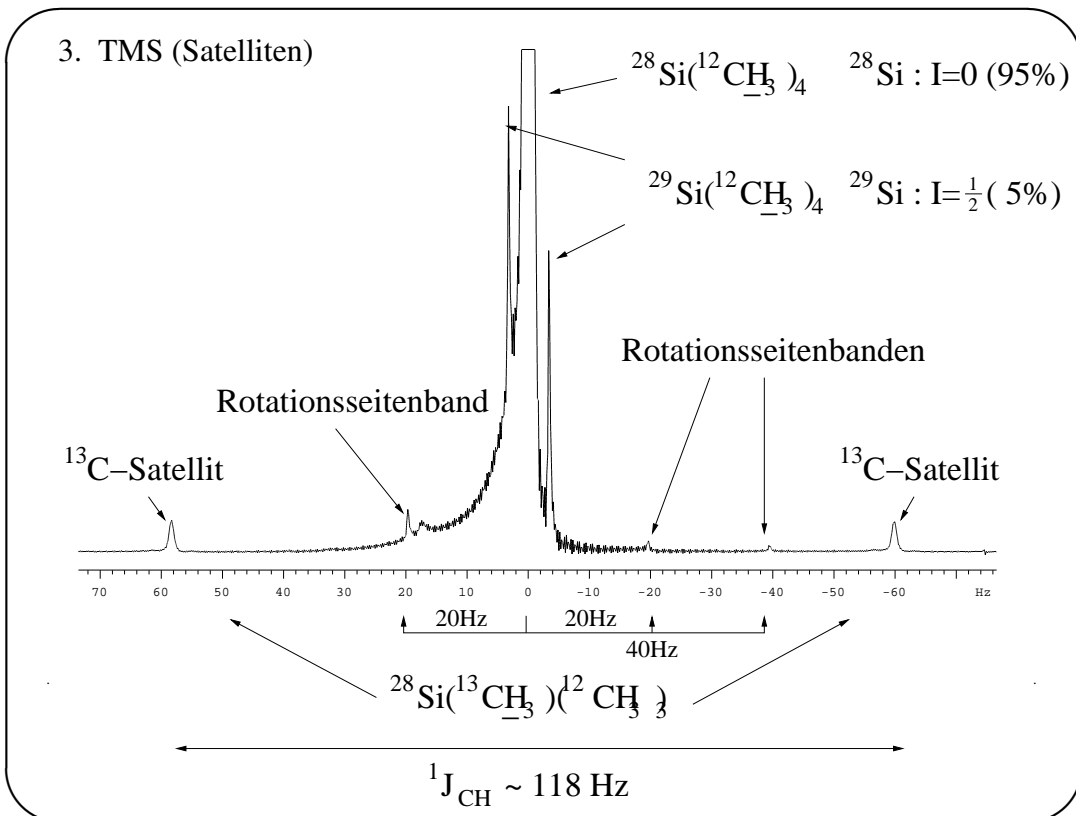
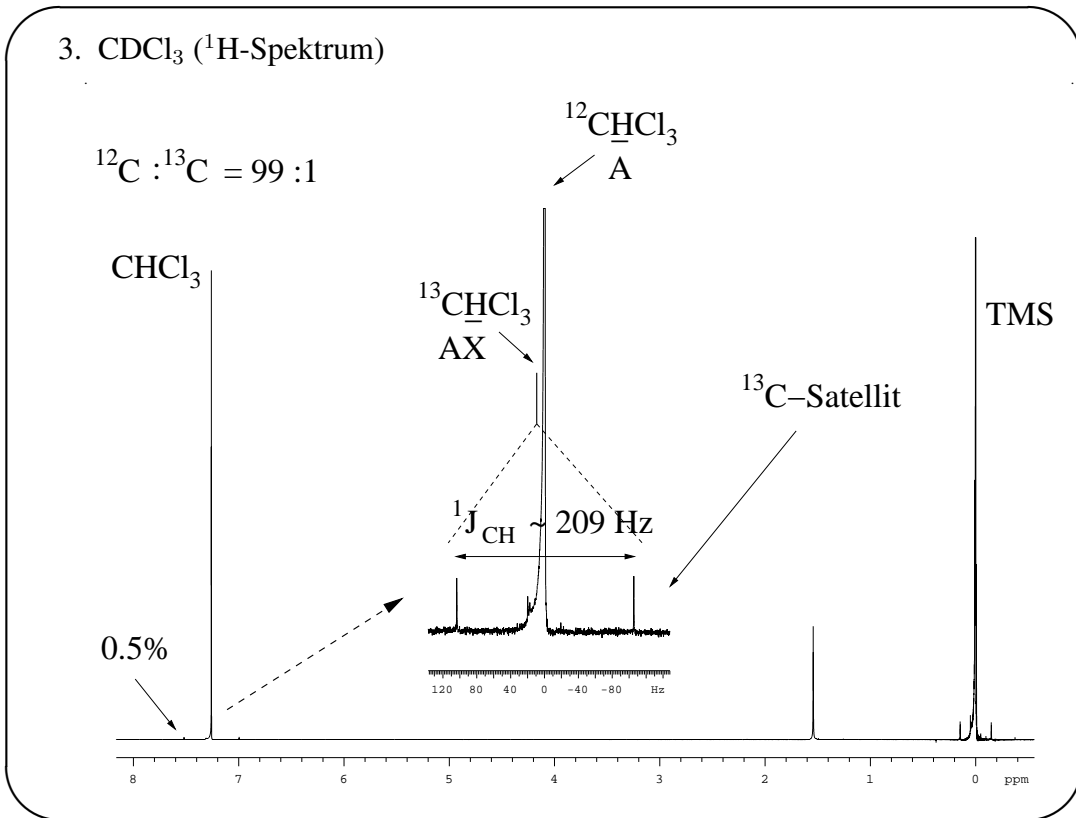


1. Aceton- d_6

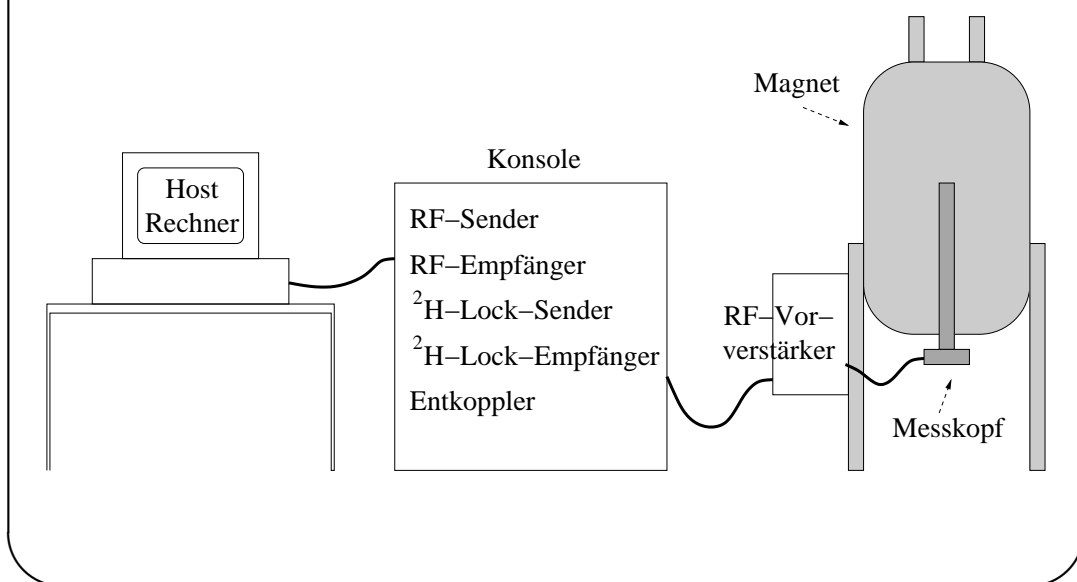
^{13}C ($\delta = 29,92$ ppm, $206,68$ ppm)



2. DMSO- d_6 ^1H ($\delta = 2,50$ ppm)2. DMSO- d_6 ^{13}C ($\delta = 39,51$ ppm)



Das Spektrometer



Der Messkopf

