

NMR – Spektroskopie

Theorie

Atomkerne mit einem Spin (Eigendrehimpuls \vec{p}) ungleich Null, das sind Kerne mit ungerader Kernladungszahl oder Ordnungszahl, besitzen gemäß der Quantentheorie ein Magnetisches Moment $\vec{\mu}$, das gegeben ist zu

$$\vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{p} = \gamma \cdot \sqrt{I(I+1)} \cdot \frac{h}{2\pi}$$

Das magnetogyrische Verhältnis γ ist eine für die einzelne Kernart charakteristische Konstante und I ist die Kernspinkquantenzahl des betreffenden Kerns, die positive ganz- oder halbzahlige feste Werte haben kann.

Im homogenen, statischen Magnetfeld \mathbf{B}_0 erfolgt eine Richtungsquantelung, d.h. der Eigendrehimpulsvektor \vec{p} nimmt bestimmte Winkel zu \mathbf{B}_0 ein, wobei die Komponente von \vec{p} in Feldrichtung $p_B = m \cdot h/2\pi$ ist, m ist die magnetische Quantenzahl, die Werte von $-I$ bis $+I$ annehmen kann. Die daraus resultierenden $(2I+1)$ Eigenzustände sind im Magnetfeld energetisch aufgespalten; diese sogenannten Kern-Zeeman-Niveaus haben die Energien

$$E_m = -\mu_B \cdot \vec{B}_0 = -\gamma \cdot p_B \cdot \vec{B}_0 = -\gamma \cdot m \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot \vec{B}_0$$

Für den Wasserstoffkern ^1H ist $I=1/2$ und somit $m=\pm 1/2$.

Im thermischen Gleichgewicht gehen die ^1H -Kerne eine Boltzmannverteilung ein. Da die Energiedifferenz im Vergleich zur mittleren thermischen Energie sehr klein ist, wird der energieärmere Zustand nur geringfügig stärker besetzt, für das Verhältnis der Besetzungszahlen gilt:

$$\frac{N_{(m=-1/2)}}{N_{(m=+1/2)}} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k \cdot T}\right)$$

Senkrecht zum Magnetfeld \mathbf{B}_0 eingestrahlte Energiequanten vom Betrag ΔE bewirken eine Spin-Inversion; als Resonanzbedingung gilt:

$$\Delta E = h \cdot \nu_0 = \gamma \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot \vec{B}_0$$

Beim Übergang des Kerns vom höheren ins tiefere Niveau kann zum einen eine longitudinale Relaxation erfolgen, bei der die Magnetisierung der Kerne in Feldrichtung geändert wird (Spin-Gitter-Relaxation), und zum anderen eine transversale Relaxation, bei der sich die transversale Magnetisierung ändert (Spin-Spin-Relaxation).

Die exakte Resonanzfrequenz ν_0 einer bestimmten Kernsorte hängt in charakteristischer Weise von der Kernumgebung ab. Die am Kernort effektive Magnetfeldstärke \mathbf{B}_{eff} unterscheidet sich von der eingestrahlten Magnetfeldstärke \mathbf{B}_0 um das induzierte Feld $\sigma \cdot \mathbf{B}_0$, somit ergibt sich: $\mathbf{B}_{\text{eff}} = \mathbf{B}_0 - \sigma \cdot \mathbf{B}_0$. Die dimensionslose Abschirmkonstante σ geht in die Resonanzbedingung ein:

$$\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} \cdot \vec{B}_0 \cdot (1 - \sigma)$$

Da sich die Lage der Kernresonanzabsorption eines Kerns X nicht auf einer absoluten Skala angeben lässt, wurde Tetramethylsilan als Referenzverbindung gewählt, wobei gilt

$$\Delta \nu_0 = \nu_0(X) - \nu_0(\text{TMS}) = \frac{\gamma}{2\pi} \cdot \Delta \vec{B}$$

Zur Bestimmung der Signallage definiert man als chemische Verschiebung δ des Kerns X den Zahlenwert

$$\delta(X) = 10^6 \cdot \frac{\Delta \nu_0}{\nu_0}$$

wobei $\delta(\text{TMS})=0$ gesetzt wird; die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgt in ppm.

Zwischen Kernen derselben Sorte (homonuklear) und verschiedener Sorte (heteronuklear) treten Spin-Spin-Kopplungen auf, die zu einer Aufspaltung der Signale führen. Bei zwei Sätzen koppelnder Kerne A_nX_m ist die Linienzahl, die Multiplizität der Bande, gegeben durch $m \cdot 2I_X + 1$ für A und $n \cdot 2I_A + 1$ für X. Im Spektrum tritt keine Kopplung auf, wenn z.B. die Kerne durch Tautomerie ständig schneller ihren Platz wechseln als dies zu dedekieren ist. Die relativen Signalintensitäten, die durch Integration herausgefunden werden, ergeben sich nach dem Pascalschen Dreieck und sind der Anzahl der dieses Signal auslösenden Atomkerne proportional.

Versuch

Ziel des Versuches war die Bestimmung der Strukturformeln von sechs Verbindungen, deren Summenformeln bekannt waren, mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Zuerst wurden zum Eingewöhnen die Spektren von Methanol und Chloroform aufgenommen, hernach die der unbekanntenen Substanzen:

Methanol:

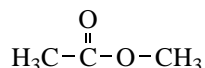
Das Spektrum weist jeweils einen Singulettpeak bei $\delta=3,3$ ppm und $\delta=4,8$ ppm auf, das Intensitätsverhältnis beträgt etwa 3:1. Der kleine Peak gehört zu der Hydroxylgruppe, der große zu der Methylgruppe; Kopplungen treten wegen der Tautomerie nicht auf.

Chloroform:

Das Spektrum weist einen Singulettpeak bei $\delta=7,3$ ppm auf, der vom einzig vorhandenen Proton stammt.

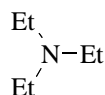
Summenformel: $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$

Das Spektrum weist jeweils einen Singulettpeak bei $\delta=2,0$ ppm und $\delta=3,6$ ppm auf, das Intensitätsverhältnis beträgt etwa 1:1. Der Peak bei $\delta=2,0$ ppm stammt von einer CH_3C -Gruppe, der bei $\delta=3,6$ ppm von einer CH_3O -Gruppe. Unter Beachtung der allgemeinen Bindungsregeln und der Summenformel ergibt sich die Strukturformel von Essigsäureethylester:



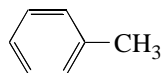
Summenformel: $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$

Das Spektrum weist ein Triplett bei $\delta=0,8-1,2$ ppm und ein Quartuplett bei $\delta=2,2-2,7$ ppm auf, das Intensitätsverhältnis beträgt etwa 1:1. Das Tripplett stammt von einer Methylgruppe, die neben einer Methylengruppe angeordnet ist, das Quartuplett stammt von einer Methylengruppe, die ihrerseits neben einer Methylgruppe angeordnet ist. Gemäß dem Intensitätsverhältnis ergibt sich unter Beachtung der allgemeinen Bindungsregeln und der Summenformel die Strukturformel von Triethylamin:



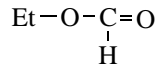
Summenformel: C_7H_8

Das Spektrum weist jeweils einen Singulettpeak bei $\delta=2,1$ ppm und $\delta=7,0$ ppm auf, das Intensitätsverhältnis beträgt etwa 3:5. Der Peak bei $\delta=2,1$ ppm stammt von einer am Aromaten gebundenen Methylgruppe, der bei $\delta=7,0$ ppm von einem aromatischen Ring. Gemäß dem Intensitätsverhältnis ergibt sich unter Beachtung der allgemeinen Bindungsregeln und der Summenformel die Strukturformel von Methylbenzol:



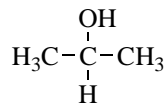
Summenformel: C₃H₆O₂

Das Spektrum weist ein Triplett bei $\delta=1,1-1,4$ ppm, ein Quadruplett bei $\delta=3,9-4,4$ ppm und ein Singulett bei $\delta=8,0$ ppm auf, das Intensitätsverhältnis beträgt etwa 1:2:3. Das Triplett stammt von einer Methylengruppe, die neben einer Methylgruppe angeordnet ist, das Quadruplett stammt von einer Methylgruppe, die ihrerseits neben einer Methylengruppe angeordnet ist; das Singulett kann einer CHO-Gruppe zugewiesen werden. Gemäß dem Intensitätsverhältnis ergibt sich unter Beachtung der allgemeinen Bindungsregeln und der Summenformel die Strukturformel von Ameisensäureethylester:



Summenformel: C₃H₈O

Das Spektrum weist ein Duplett bei $\delta=1,1-1,3$ ppm, ein Seplett bei $\delta=3,6-4,3$ ppm und ein Singulett bei $\delta=4,9$ ppm auf, das Intensitätsverhältnis beträgt etwa 6:1:1. Das Duplett stammt von einer Methylgruppe, die neben einer Methingruppe angeordnet ist, das Seplett stammt von einer Methingruppe, die ihrerseits zwischen zwei Methylgruppen angeordnet ist; das Singulett kann einer Hydroxylgruppe zugewiesen werden. Gemäß dem Intensitätsverhältnis ergibt sich unter Beachtung der allgemeinen Bindungsregeln und der Summenformel die Strukturformel von *iso*-Propanol:



Summenformel: C₃H₇NO

Das Spektrum weist jeweils einen Singulettpeak bei $\delta=2,8$ ppm, $\delta=2,9$ ppm und $\delta=8,0$ ppm auf, das Intensitätsverhältnis beträgt etwa 3:3:1. Die Peaks bei 2,8 ppm und $\delta=2,9$ ppm stammen jeweils von einer Methylgruppe, der bei 8,0 ppm von einem extrem gering abgeschirmten Proton. Gemäß dem Intensitätsverhältnis ergibt sich unter Beachtung der allgemeinen Bindungsregeln, der magnetischen Inäquivalenz der Methylgruppen und der Summenformel die Strukturformel von *N,N*-Dimethylformamid:

