

Vorlesung "Grundlagen der Strukturaufklärung"

für Studenten des Studiengangs
"Bachelor Chemie"

Sommersemester 2003

Zeit: Montag, 9:00 bis 12:00 und Dienstag, 12:00 bis 14:00
Ort: MG 088 (Montags) und MC 351 (Dienstags)

Teil 2: Kernmagnetische Resonanzspektroskopie,
Grundlagen und eindimensionale Methoden

- 1) Elementare Grundlagen
 - 1.1) Prinzip eines NMR-Experiments
 - 1.2) Materie im Magnetfeld: der Gleichgewichtszustand
 - 1.2.1) Die Situation im Spin-Ensemble
 - 1.2.2) Das Vektormodell
 - 1.2.3) Das rotierende Koordinatensystem
 - 1.3) Wechselwirkung mit einem Hochfrequenzfeld
 - 1.4) Die Situation nach einem 90°-Puls
 - 1.5) Die Detektion
- 2) Wechselwirkungen der Kernspins mit ihrer Umgebung: Der Hamiltonoperator
 - 2.1) Die chemische Verschiebung
 - 2.2) Die dipolare Kopplung
 - 2.3) Die skalare Kopplung (J-Kopplung)
 - 2.4) Die Quadrupolkopplung
 - 2.5) Dynamische Mittelung der Wechselwirkungen
- 3) Die Rückkehr ins Gleichgewicht: Relaxation
 - 3.1) Spin-Spin-Relaxation
 - 3.2) Spin-Gitter-Relaxation
- 4) Interpretation von NMR-Spektren
(anhand von Beispielen aus der organischen Chemie)

Literaturempfehlungen:

- 1) Harald Günther: "NMR-Spektroskopie" (Thieme-Verlag, Stuttgart)
- 2) Horst Friebolin: "Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie" (VCH-Verlag, Weinheim)

Abb. 1: Allgemeines Prinzip eines NMR-Experiments

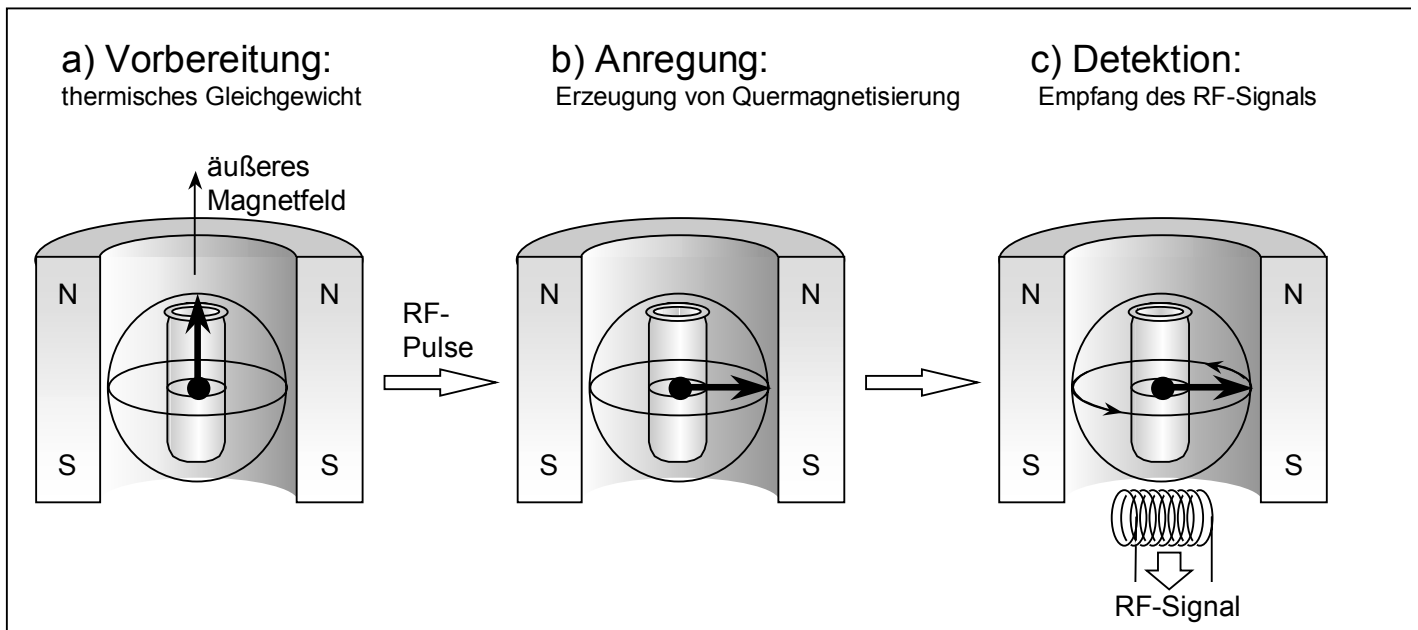


Abb. 2: Schematische Darstellung eines Wasserstoffatoms

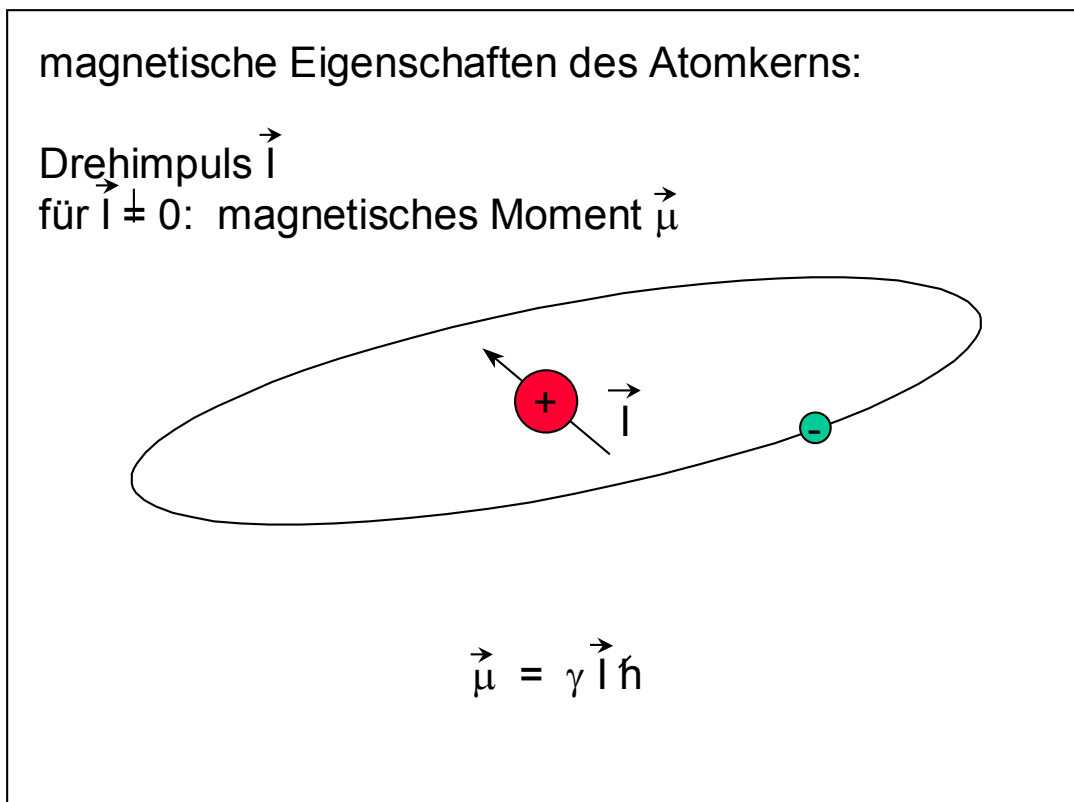


Abb. 3: Energetische Aufspaltung von Kernspins in einem äußeren Magnetfeld

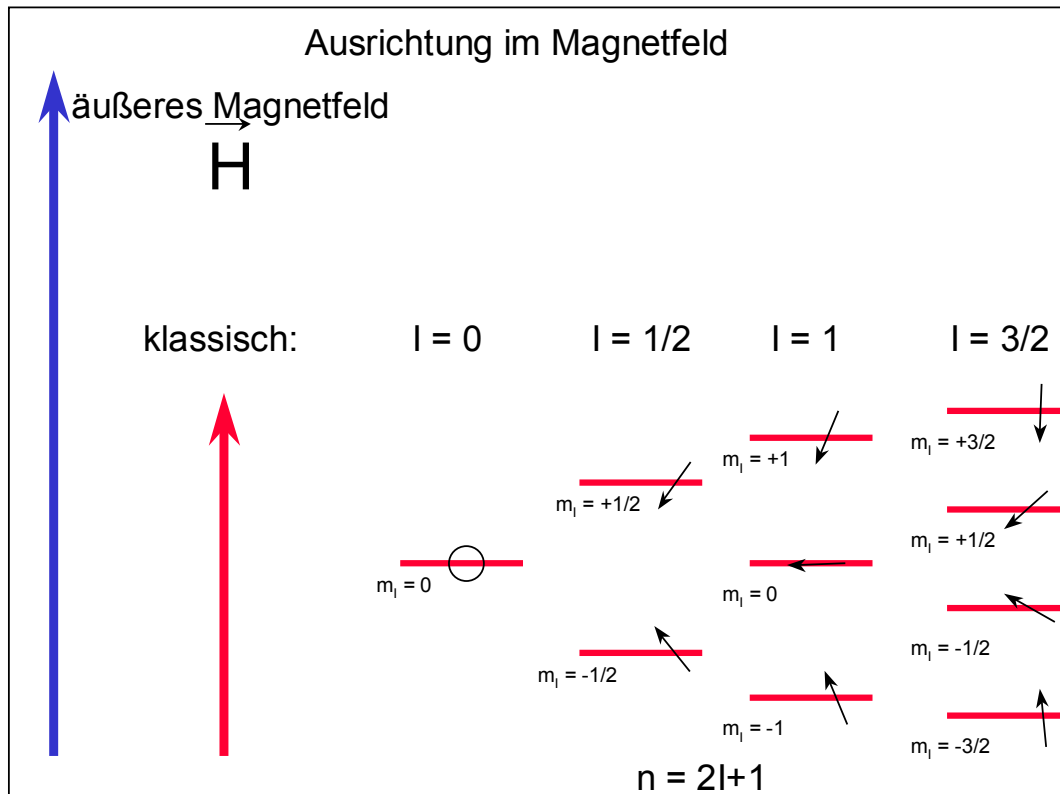


Abb. 4: Schematische Darstellung des Verhaltens eines Spinensembles aus drei Spins in einem äußeren Magnetfeld

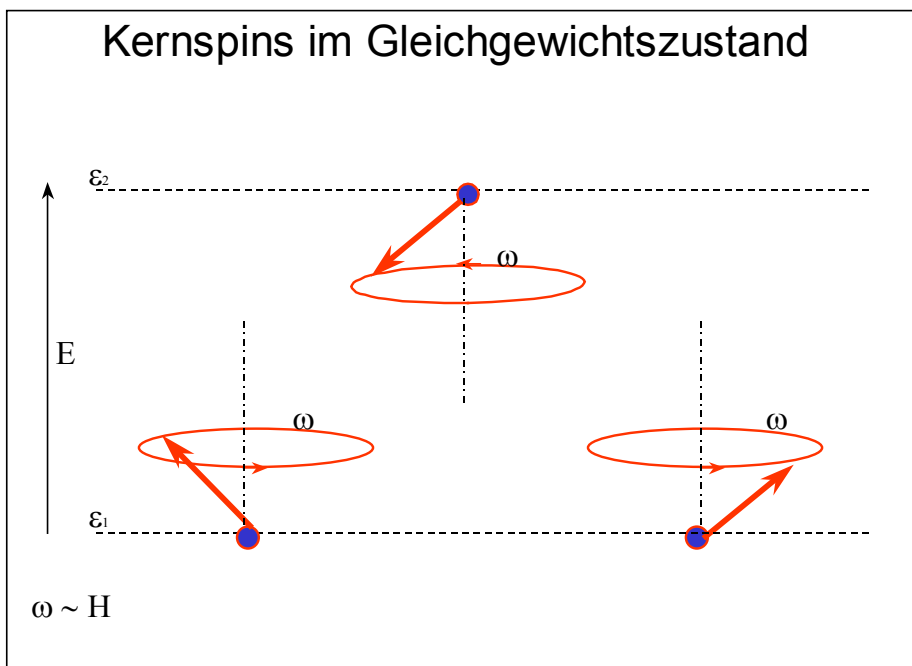


Abb. 5: Der Gleichgewichtszustand von Spins im Magnetfeld aus der Sicht verschiedener Modellvorstellungen

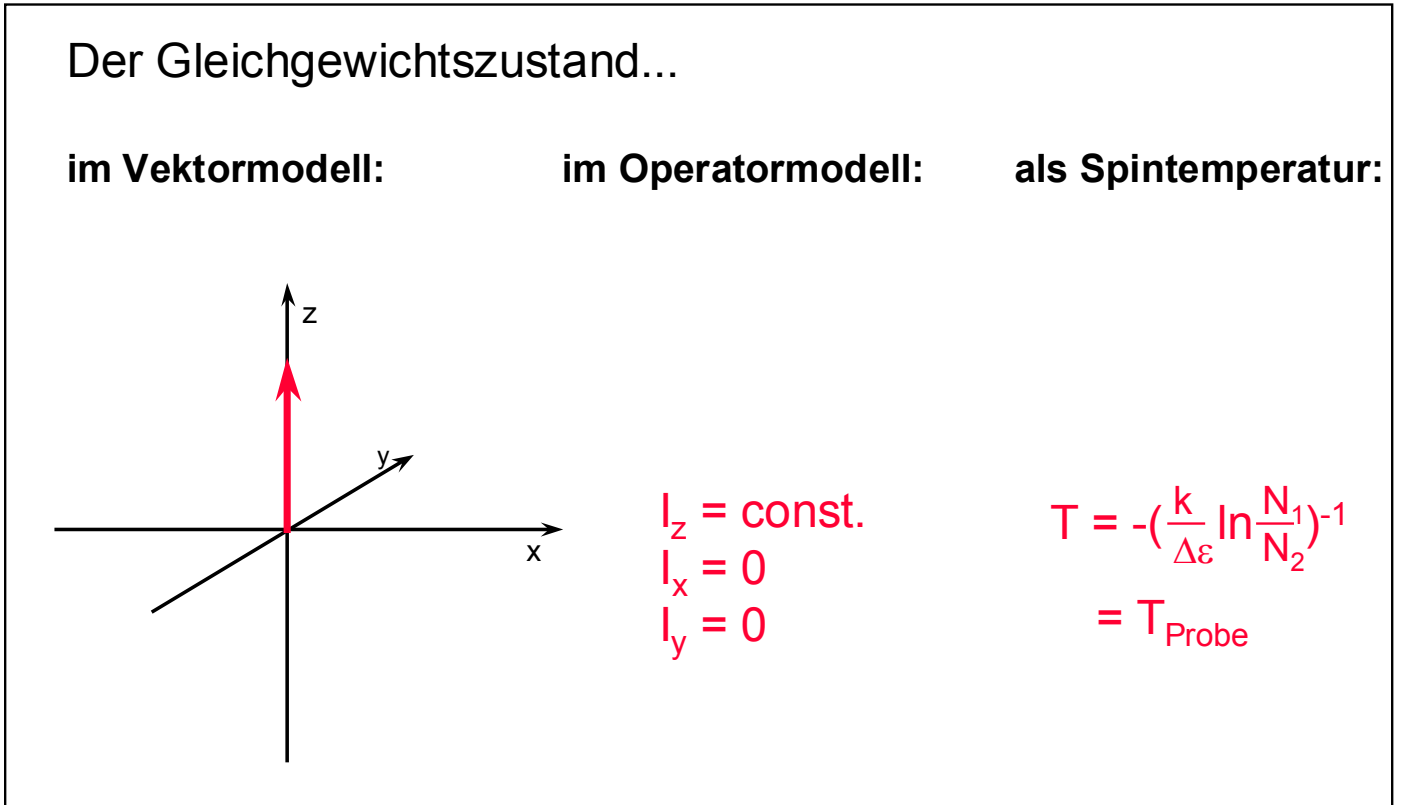


Abb. 6: Einführung des rotierenden Koordinatensystems

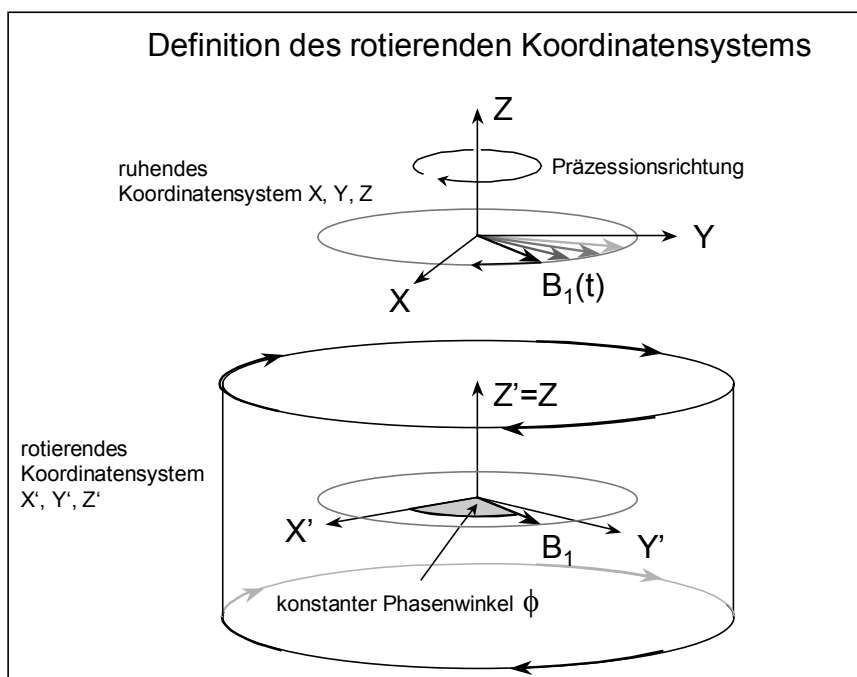


Abb. 7: Zerlegung der magnetischen Feldkomponente einer elektromagnetischen Strahlung in zwei rotierende Komponenten B_1 und B_1' . Die Komponente B_1 ist im rotierenden Koordinatensystem in einer Richtung fixiert.

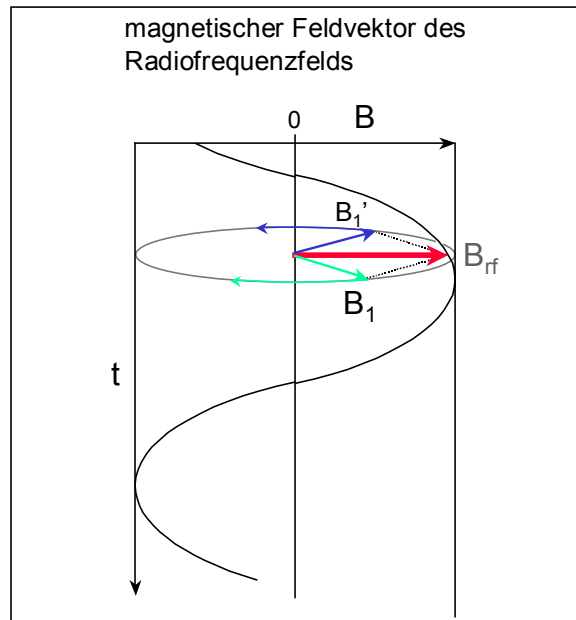
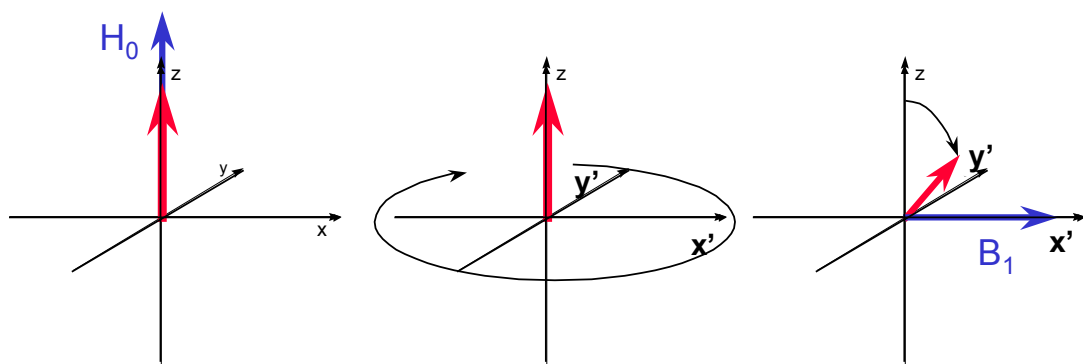


Abb. 8: Konsequenz einer im rotierenden Koordinatensystem fixierten Feldkomponente B_1

Die Wechselwirkung mit einem Hochfrequenzfeld
(mit x' -Richtung) im Vektormodell



Gleichgewicht
im statischen
Koordinatensystem

Gleichgewicht
im rotierenden
Koordinatensystem:
→ der Einfluss des H_0 -
Felds verschwindet

gleichsinnig rotierende
Komponente H_1 des el.mag.
Feldes im rotierenden
Koordinatensystem:
→ die Magnetisierung
präzidiert um die x' -Achse

Abb. 9: Anschauliche Darstellung des Detektionsvorgangs nach einem 90°-Puls.

Detektion:

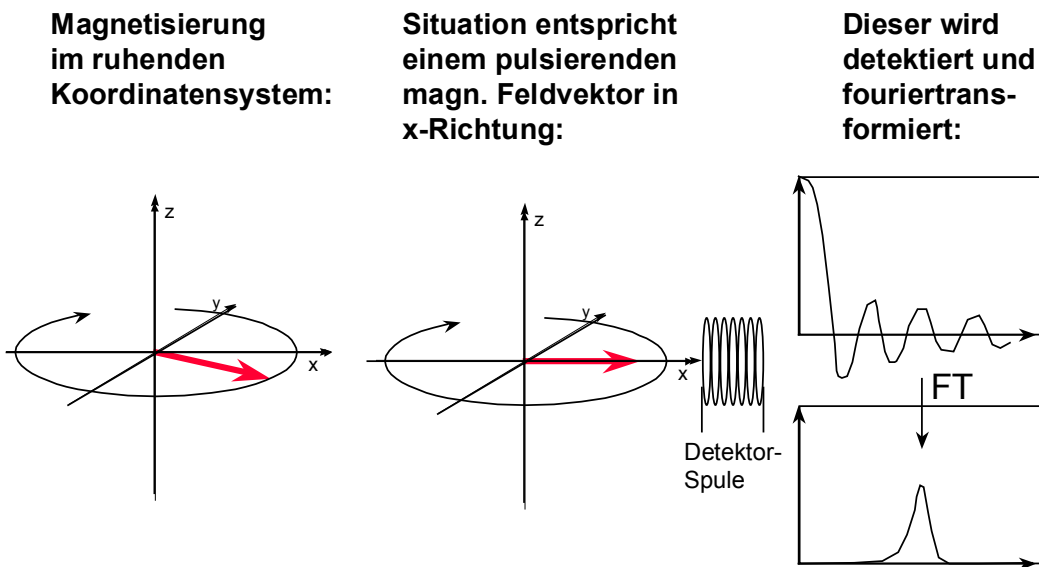
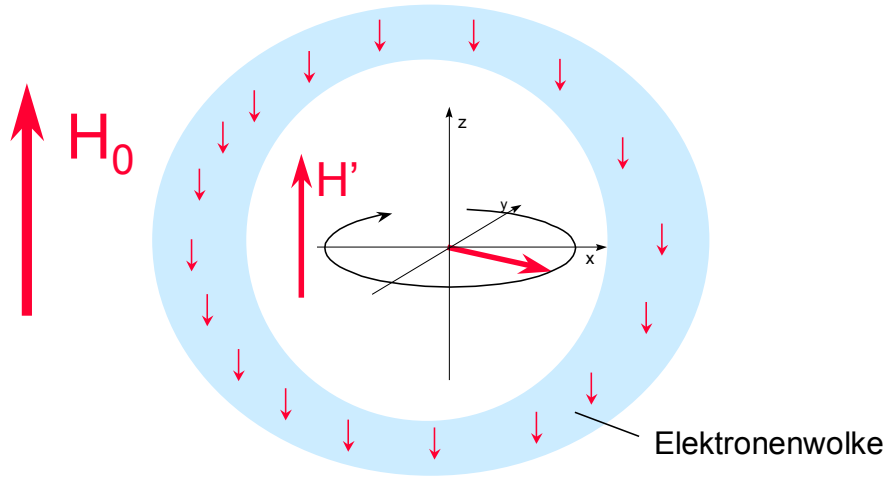


Abb. 10: Zusammenstellung der wichtigsten Wechselwirkungen, denen ein Kern im Magnetfeld unterliegt.

$\hat{H} = \hat{H}_Z + \hat{H}_{CS} + \hat{H}_D + \hat{H}_J + \hat{H}_Q$	
Zeeman-Wechselwirkung:	$\hat{H}_Z = -\gamma \hbar \hat{I} \cdot \vec{B}$
chemische Verschiebung:	$\hat{H}_{CS} = \gamma \hbar \hat{I} \cdot \vec{\sigma} \cdot \vec{B}$
dipolare Kopplung:	$\hat{H}_D = (\mu_0 \gamma_1 \gamma_2 \hbar^2) / (4\pi r_{12}^3) \cdot \left(\hat{I}_1 \cdot \hat{I}_2 - \frac{3(\hat{I}_1 \cdot \vec{r}_{12})(\hat{I}_2 \cdot \vec{r}_{12})}{r_{12}^2} \right)$
skalare (J-) Kopplung:	$\hat{H}_J = \gamma_1 \gamma_e \hbar^2 \hat{I}_1 \cdot \sum_n \hat{S}_n \delta(\vec{r}_n - \vec{R}_1) + \gamma_2 \gamma_e \hbar^2 \hat{I}_2 \cdot \sum_n \hat{S}_n \delta(\vec{r}_n - \vec{R}_2)$
quadrupolare Kopplung:	$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)} \hbar \hat{I} \cdot \hat{V} \cdot \hat{I}$

Abb. 11: Symbolische Darstellung der chemischen Verschiebung

chemische Verschiebung



$$\sigma = \frac{\omega - \omega_0}{\omega} \times 10^6 \text{ (Einheit: ppm)}$$

Abb. 12: Anschauliche Darstellung der dipolaren Kopplung über den Raum mit ihrer Konsequenz auf die Aufspaltung im NMR-Spektrum.

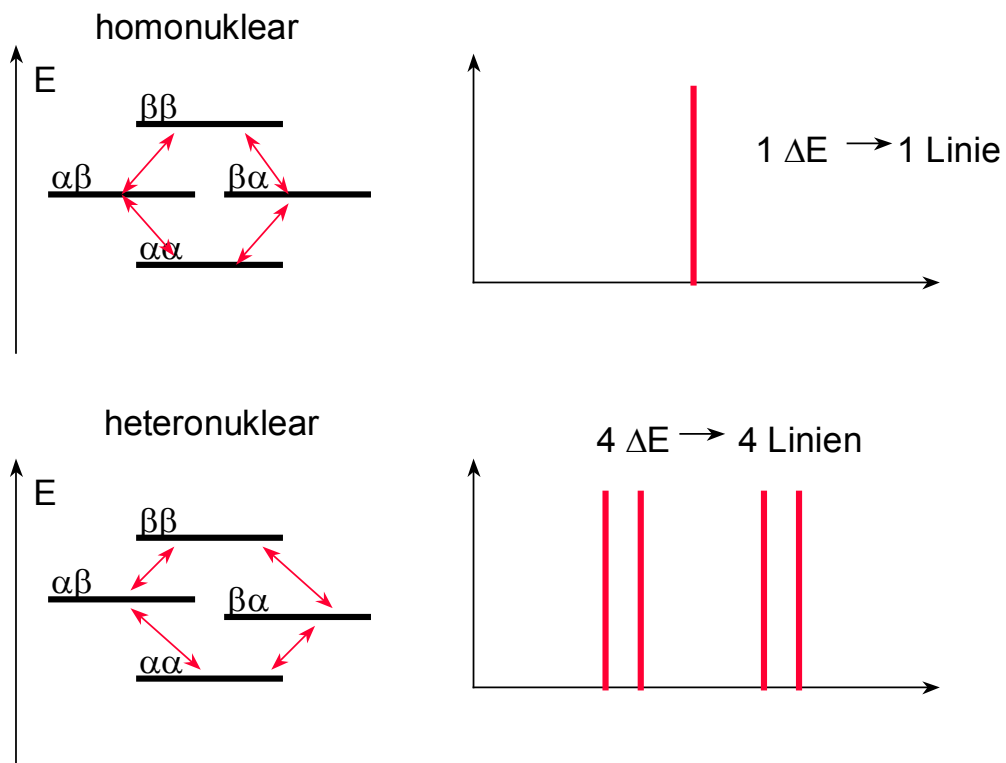
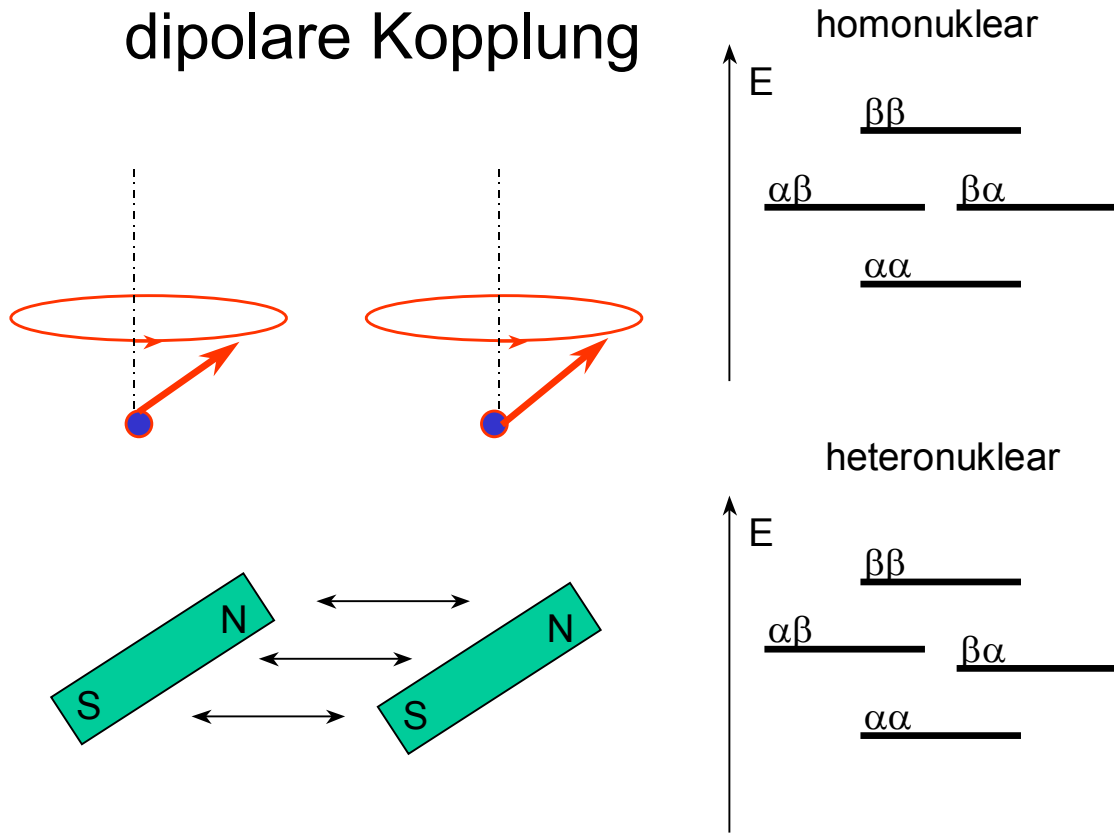
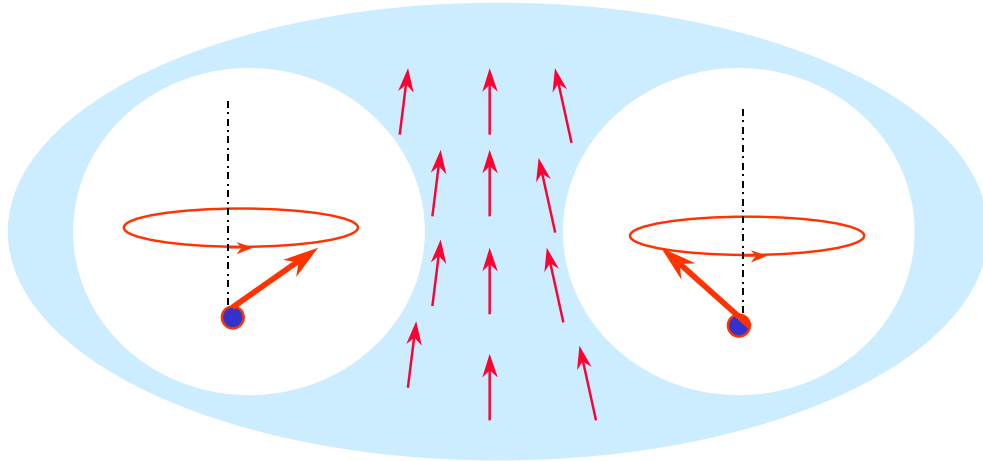


Abb. 13: Anschauliche Darstellung der skalaren Kopplung (J-Kopplung) mit ihrer Konsequenz auf die Aufspaltung im NMR-Spektrum.

J-Kopplung (skalare Kopplung)



Wechselwirkung über die Elektronenhülle:
richtungsunabhängig (skalar)

Multiplizität bei skalarer Kopplung (J-Kopplung)

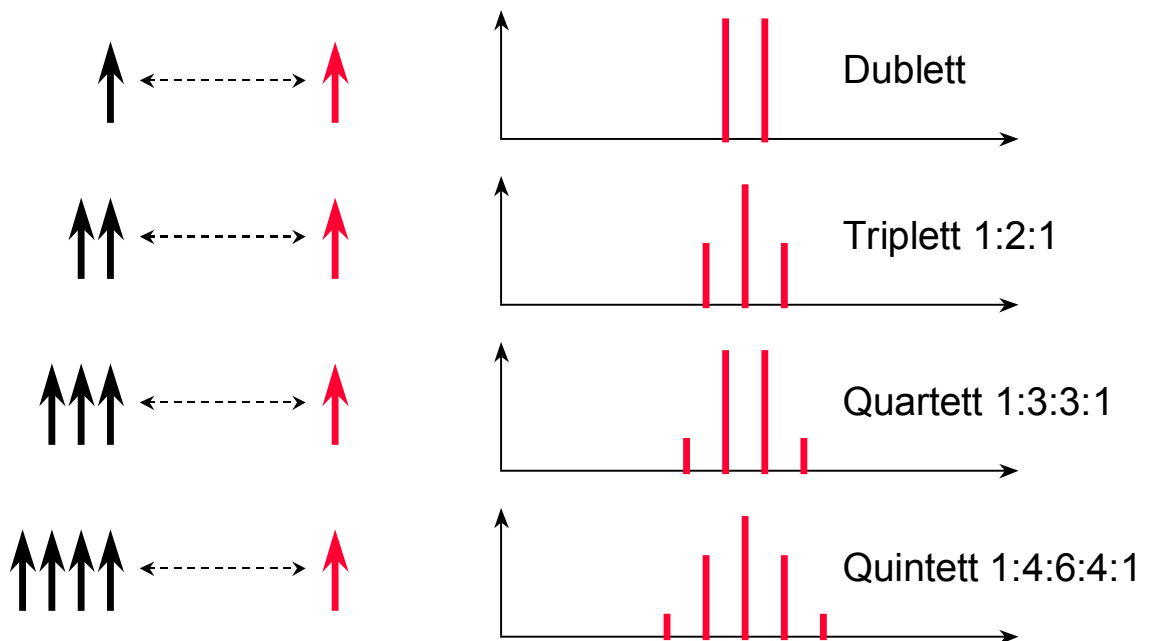


Abb. 14: Anschauliche Darstellung der quadrupolaren Kopplung mit ihrer Konsequenz auf die Aufspaltung im NMR-Spektrum.

Quadrupol-Kopplung

Beispiel: C-²H-Gruppe

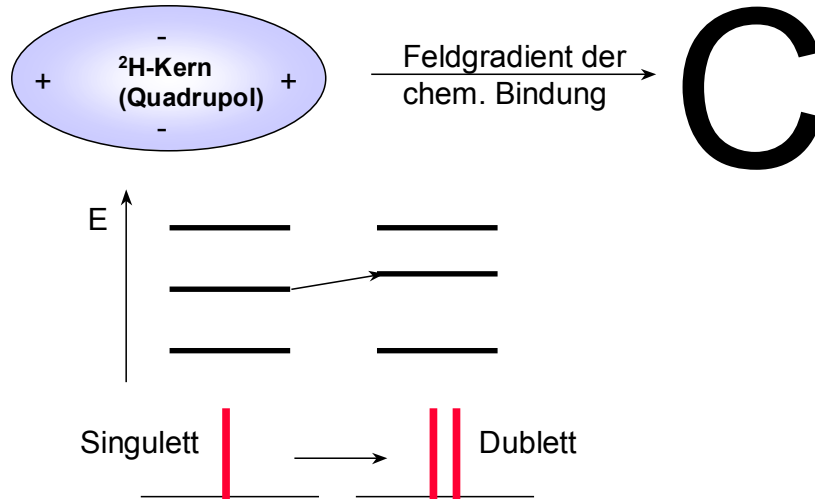


Abb. 15: Anschauliche Darstellung eines Spin-Spin-Relaxationsvorgangs. Der Verlust der Phasenkohärenz der einzelnen präzedierenden Spins führt zur Abnahme des messbaren NMR-Signals.

Die Spin-Spin-Relaxation (T_2 -Relaxation)

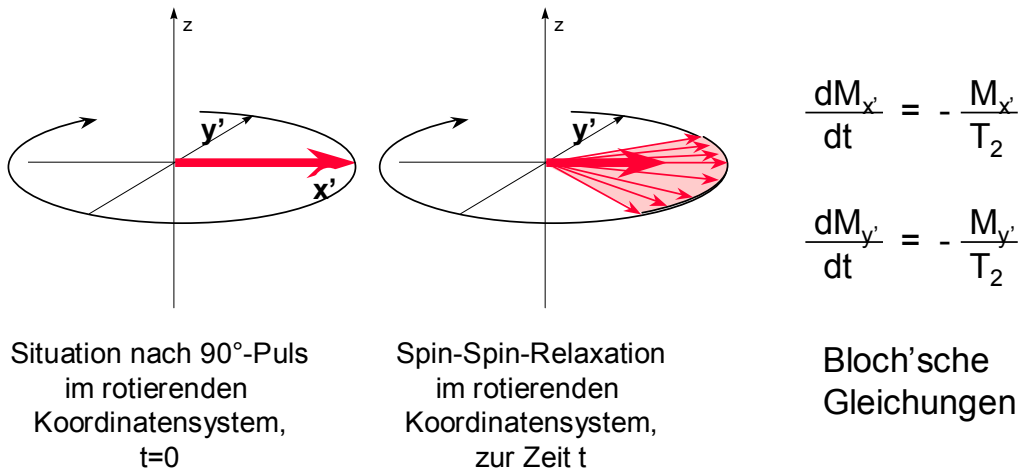
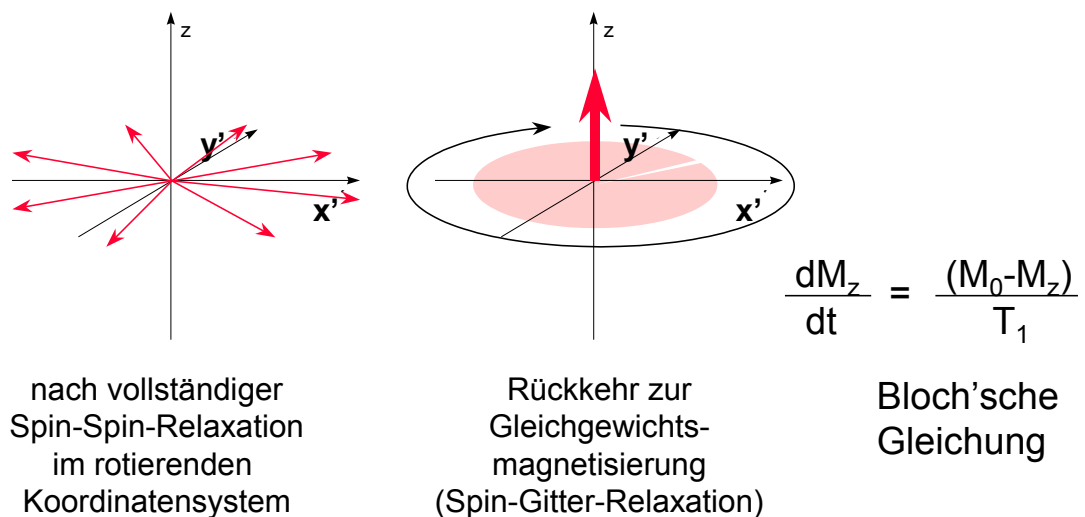
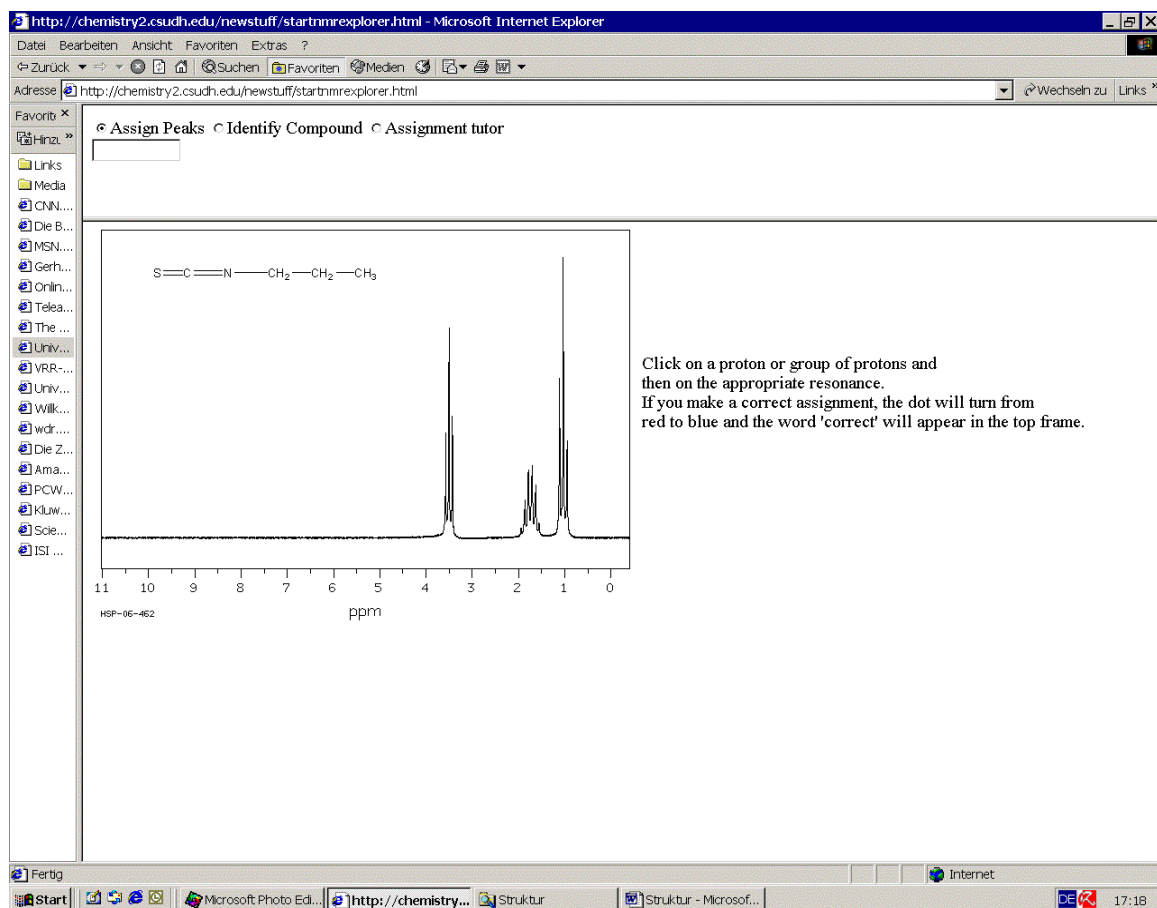
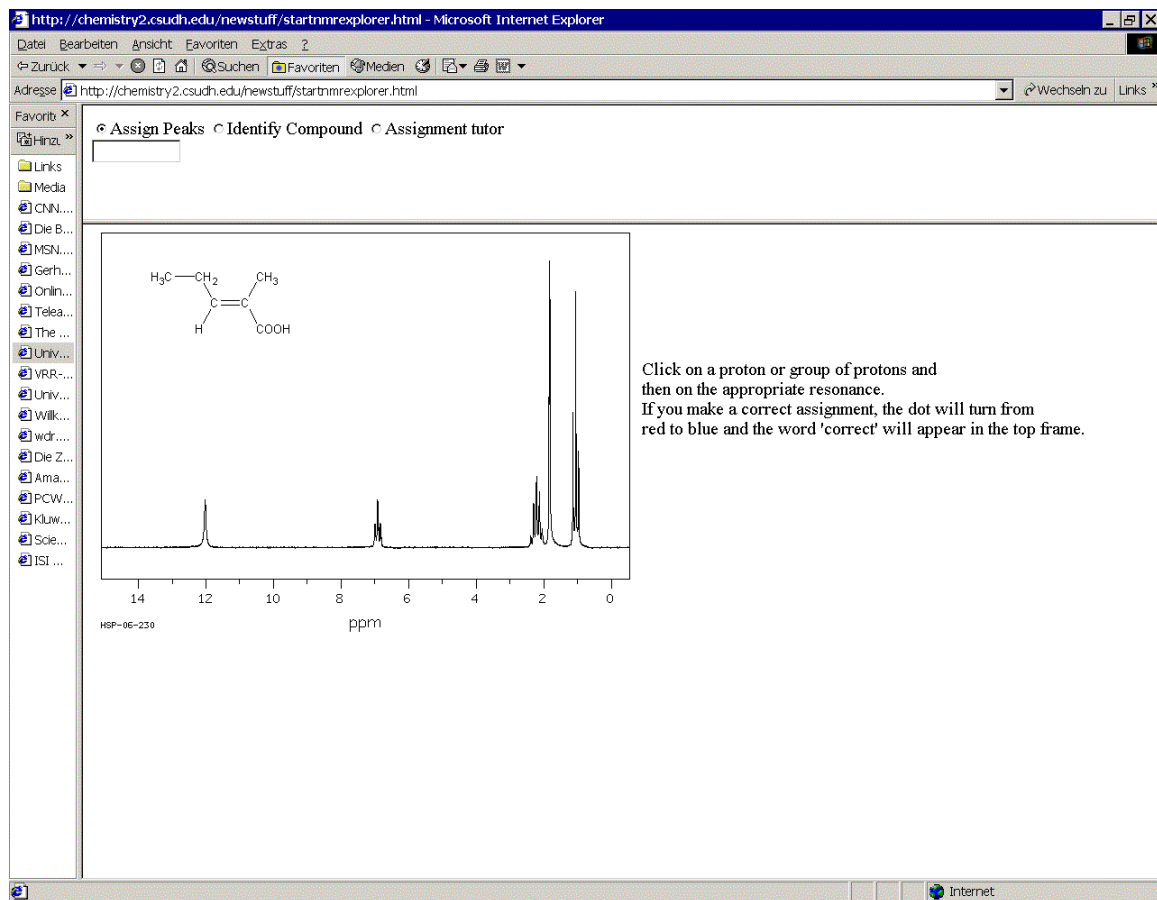


Abb. 16: Anschauliche Darstellung eines Spin-Gitter-Relaxationsvorgangs. Nach dem vollständigen Verlust der Phasenkohärenz kehrt das System allmählich wieder ins Gleichgewicht zurück und erreicht die ursprüngliche z-Magnetisierung.

Die Spin-Gitter-Relaxation (T_1 -Relaxation)



Folgende Abbildungen: Beispiele für ^1H -Spektren einfacher organischer Verbindungen



http://chemistry2.csudh.edu/newstuff/startnmexplorer.html - Microsoft Internet Explorer

Datei Bearbeiten Ansicht Favoriten Extras ?

Zurück Suchen Favoriten Medien

Adresse http://chemistry2.csudh.edu/newstuff/startnmexplorer.html Wechseln zu Links

Favorit: Assign Peaks Identify Compound Assignment tutor

HSP-02-015

Click on a proton or group of protons and then on the appropriate resonance. If you make a correct assignment, the dot will turn from red to blue and the word 'correct' will appear in the top frame.

Fertig

Start Microsoft Photo Edi... http://chemistry... Struktur Struktur - Microsof... Internet DE 17:20

http://chemistry2.csudh.edu/newstuff/startnmexplorer.html - Microsoft Internet Explorer

Datei Bearbeiten Ansicht Favoriten Extras ?

Zurück Suchen Favoriten Medien

Adresse http://chemistry2.csudh.edu/newstuff/startnmexplorer.html Wechseln zu Links

Favorit: Assign Peaks Identify Compound Assignment tutor

HSP-00-031

Click on a proton or group of protons and then on the appropriate resonance. If you make a correct assignment, the dot will turn from red to blue and the word 'correct' will appear in the top frame.

Start Microsoft Photo Edi... http://chemistry... Struktur - Microsof... Internet DE 17:21

http://chemistry2.csudh.edu/newstuff/startnmexplorer.html - Microsoft Internet Explorer

Datei Bearbeiten Ansicht Favoriten Extras ?

Zurück Suchen Favoriten Medien

Adresse http://chemistry2.csudh.edu/newstuff/startnmexplorer.html Wechseln zu Links

Favorit x

Hinz.

Links

Media

CNN...

Die B...

MSN...

Gerh...

Onlin...

Telea...

The ...

Univ...

VRR...

Univ...

Willk...

wdr...

Die Z...

Ama...

PCW...

Kluw...

Sole...

ISI ...

Assign Peaks Identify Compound Assignment tutor

CCCCOC(=O)Cl

Click on a proton or group of protons and then on the appropriate resonance. If you make a correct assignment, the dot will turn from red to blue and the word 'correct' will appear in the top frame.

Internet

Start Microsoft Photo Edi... http://chemistry... Struktur - Microsof... Adobe Acrobat - [S... 17:30

http://chemistry2.csudh.edu/newstuff/startnmexplorer.html - Microsoft Internet Explorer

Datei Bearbeiten Ansicht Favoriten Extras ?

Zurück Suchen Favoriten Medien

Adresse http://chemistry2.csudh.edu/newstuff/startnmexplorer.html Wechseln zu Links

Favorit x

Hinz.

Links

Media

CNN...

Die B...

MSN...

Gerh...

Onlin...

Telea...

The ...

Univ...

VRR...

Univ...

Willk...

wdr...

Die Z...

Ama...

PCW...

Kluw...

Sole...

ISI ...

Assign Peaks Identify Compound Assignment tutor

CCOC(=O)CF

Click on a proton or group of protons and then on the appropriate resonance. If you make a correct assignment, the dot will turn from red to blue and the word 'correct' will appear in the top frame.

Internet

Start Microsoft Photo Edi... http://chemistry... Struktur - Microsof... 17:31