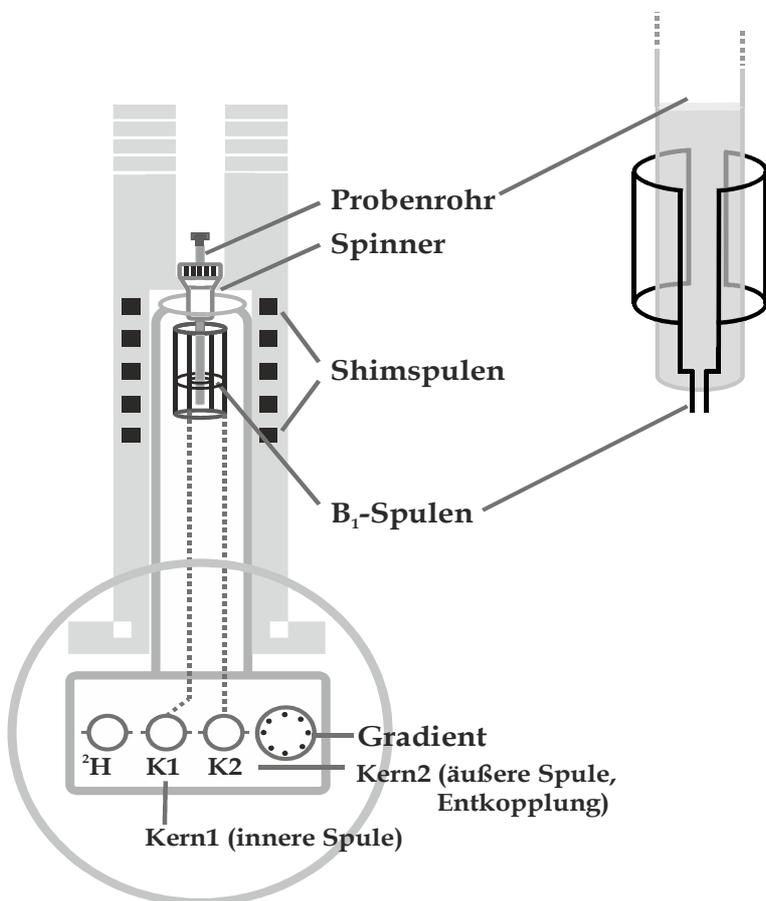
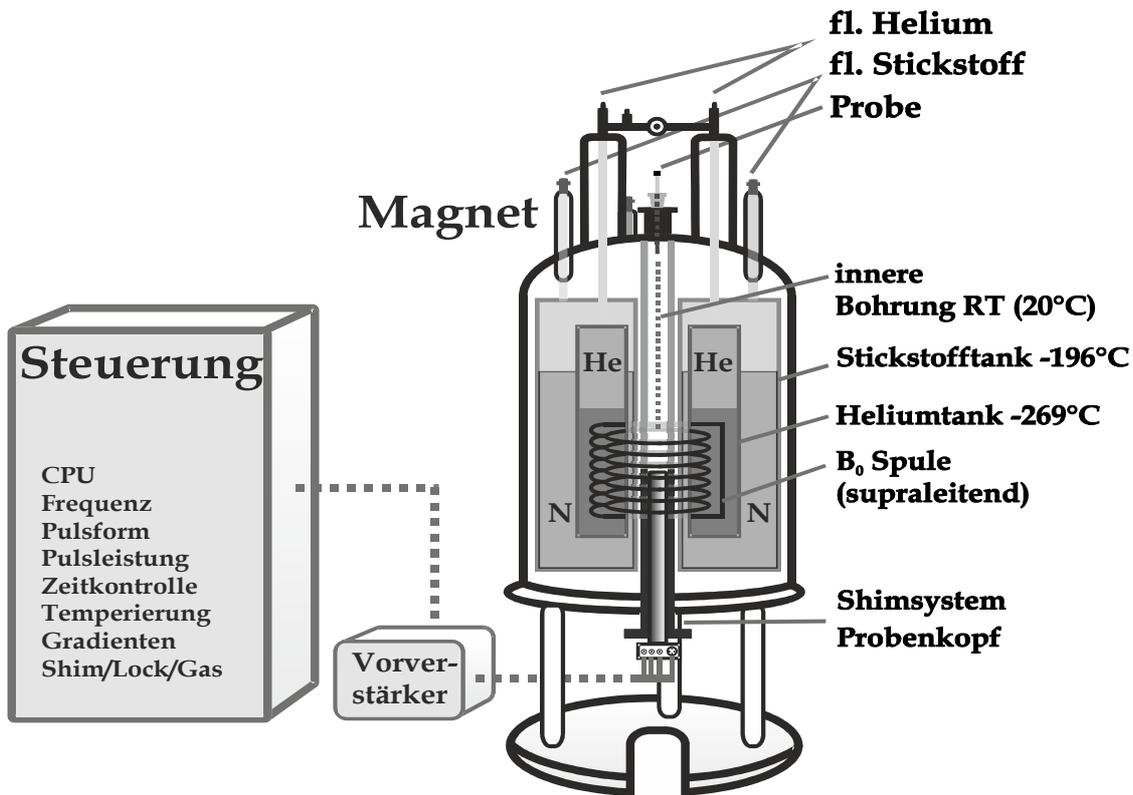
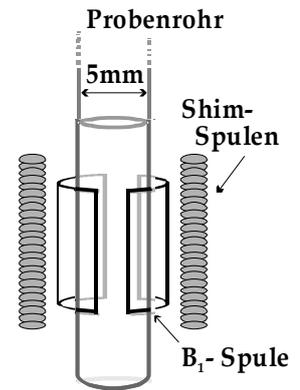


NMR-Spektroskopie



NMR-Messung - Ablauf

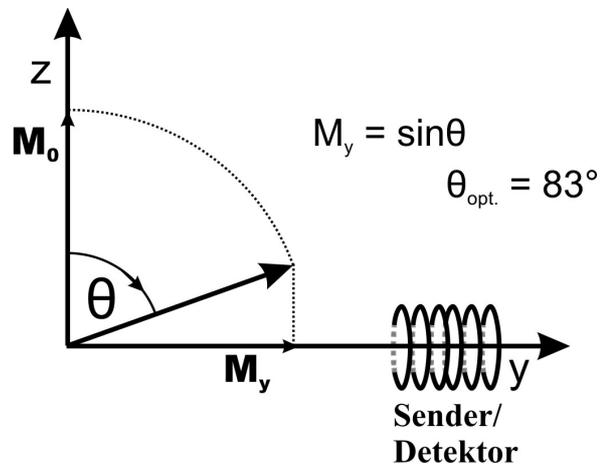
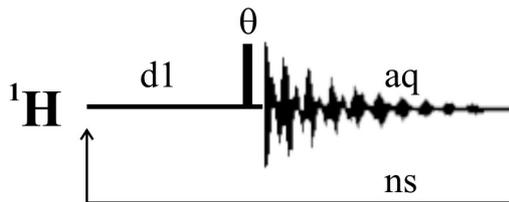
1. Präparation
Lösen der Probe im deuterierten Lösungsmittel
 2. Röhrchen ins Spektrometer einlassen
 3. B_0 -Feld homogenisieren mit der ^2H -Lock-Signalamplitude des Lösungsmittels
 4. Experiment auswählen und B_1 -Schwingkreis an Probe anpassen („wobbeln“)
 5. Messung (^{13}C , ^{31}P ...) bzw. Probemessung (^1H) starten
 6. FID: Apodisierung und Fouriertransformation
 7. Phasenkorrektur
 8. Basislinienkorrektur
 9. Integration (optional)
-



^1H -NMR

Ziel der Messungen: integrierbares Spektrum mit gutem S/R auch für die kleinsten Signale (meist breite Multipletts) im Spektrum

Messablauf:



Parameter:

- ◆ Spektrale Weite $sw = \text{ca. } 20\text{ppm}$
- ◆ Frequenzmitte $O1 = \text{ca. } 5\text{ppm}$
- ◆ Pulswinkel/Pulslänge = $\text{ca. } 83^\circ$
- ◆ Repititionszeit $t_r = aq + d1$
- ◆ Aquisitionszeit $aq = \text{ca. } 3\text{s}$
- ◆ Wartezeit $d1 = 2\text{s}$ (Probemessung) und $7-10\text{s}$ (Hauptmessung)
 - Eine genügend lange Repititionszeit $t_r = aq + d1$ ist notwendig, damit alle Kerne vollständig relaxieren können - nur so liefert die Integration korrekte Werte. $t_r = 4-5 \cdot T_{1(\text{max})}$
- ◆ Scanzahl ns einstellen
 - Das Signal/Rauschen im Spektrum steigt mit ns , der Zahl der Akkumulationen $SR = k \cdot \sqrt{(ns)}$ d.h. das Signal/Rauschverhältnis verdoppelt sich bei der vierfachen Messzeit. Die kleinsten Signale bestimmen ns

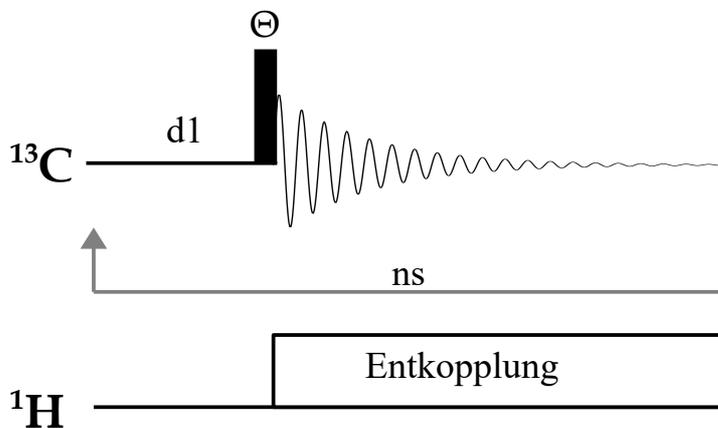
Messung und Auswertung

- ◆ Messung mit „zg“ starten
- ◆ FID behandeln (Apodisierung) und Fouriertransformation
- ◆ Phasenkorrektur und Basislinienkorrektur

¹³C-NMR

Ziel der Messungen: ausreichendes S/R für langsam relaxierende ¹³C-Kerne (quartäre Kohlenstoffe) ohne Spektren-Integration

Messablauf



Parameter

- ◆ Spektrale Weite $sw = \text{ca. } 240\text{ppm}$
- ◆ Frequenzmitte $\omega_1 = \text{ca. } 120\text{ppm}$
- ◆ Repititionszeit $t_r = aq + d1$
- ◆ Aquisitionszeit $aq = \text{ca. } 0.3\text{-}0.4\text{s}$
- ◆ Wartezeit $d1 = 2\text{s}$
- ◆ Pulswinkel/Pulslänge
Der Pulswinkel hängt von der längsten Relaxationszeit T_1 im Molekül ab. Dies ist in der Regel der quartäre Kohlenstoff mit $T_1 = \text{ca. } 5\text{-}10\text{s}$. Der optimalen Pulswinkel: $\cos \Theta_{opt} = e^{-t_r/T_1}$
Beispiel: $aq=0.4\text{s}$, $d1=2\text{s}$, $T_1=5$ bzw. $10\text{s} \rightarrow \theta = 52^\circ$ bzw. 38°
- ◆ Scanzahl ns einstellen
Das Signal/Rauschen im Spektrum steigt mit ns , der Zahl der Akkumulationen $SR = k * \sqrt{(ns)}$
Normalerweise wird die Messung mit hoher Scanzahl ns gestartet und abgebrochen, wenn das S/R ausreichend ist.

Messung und Auswertung

- ◆ Messung mit „zg“ starten
- ◆ FID behandeln (Apodisierung) und Fouriertransformation
- ◆ Phasenkorrektur und Basislinienkorrektur

NMR Protokollteil

1 Geräte-Beschreibung

AVANCE Spektrometer Bruker WB-360, supraleitender Elektromagnet, PFT, Probenkopf-Aufbau, ^2H -Kanal, Gründe für die Verwendung von deuterierten Lösungsmitteln

2 ^1H -Tabelle (nacheinander für beide Messungen)

➤ Spalten für jede Signalgruppe

- 1 lfd. Nummer für jede Signalgruppe von Tieffeld zu Hochfeld
- 2 Chem. Verschiebungen [ppm] – (zwei Stellen nach dem Komma)
- 3 Multiplizität - Kopplungsmuster (z.B. ddq)
- 4 Kopplungskonstanten zu 3. [Hz] – (eine Stelle nach dem Komma)
- 5 Integrale absolut [mm]
- 6 Integrale, relativ (aus 5 berechnet)

3 ^{13}C -Tabelle

➤ Spalten für jedes Signal

1. lfd. Nummer für jede Signalgruppe von Tieffeld zu Hochfeld
2. Chem. Verschiebungen [ppm] – (eine Stelle nach dem Komma)

4 Auswertung

Messdaten

- Chemische Verschiebung [ppm]
 $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$
- Integrale → Integralverhältnisse
bei ^{13}C : Intensitäten
- Multiplizitäten
d, t, q (Dublett, Triplet, Quartett)
- Kopplungskonstanten [Hz]

Interpretation

Teilstrukturen
mögliche Symmetrien
 ^1H -Verteilung im Molekül,
quartäre ^{13}C sind kleiner
vicinale (^3J) Nachbarschaften,
Kopplungsnetzwerk
Kopplungspartner,
Kopplungsnetzwerk

Manchmal/ oft sind bei komplexen Molekülen oder gar Gemischen nur einige Daten und Interpretationen zugänglich.

Dann können weitere Kerne und andere Methoden herangezogen werden.

In der Regel gibt es schon Vorinformationen (Syntheseweg oder MS-Daten), die eine Interpretation sehr erleichtern.

Aus allen Daten der Spektren (inklusive MS, IR und UV) lässt sich meist (nicht immer notwendigerweise) die Struktur ableiten. Erläutern Sie Ihre Vorgehensweise!