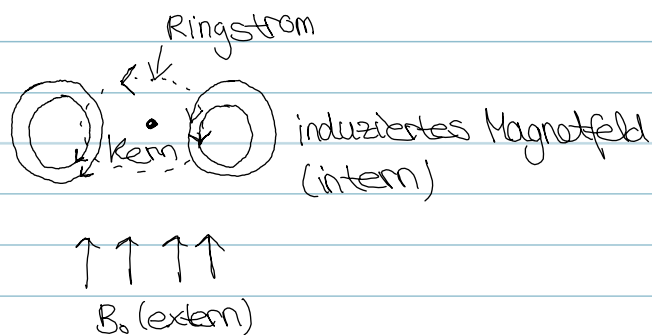


PC III

14.5.13

Chemische Verschiebung

Abschirmungseffekte durch Nachbargruppen



angelegtes B-Feld durch Induktionseffekte der e⁻-Hülle und Felder benachbarter Kerne geschwächt (verstärkt)

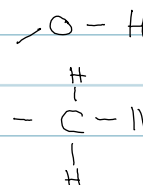
Magnetfeld am Kern: $B_{\text{lokal}} = B_0 - \underbrace{\sigma B_0}_{\text{induz. Magnetfeld}} = B_0 (1 - \sigma)$

induz. Magnetfeld

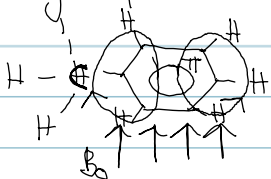
$\sigma =$ Abschirmungskonstante $\approx 10^{-2} - 10^{-5}$

Abschirmungseffekte

- EN benachbarter Gruppen: σ_{CH_3} σ_{OH}



- Magnetfelder benachbarter Gruppen



δ -Skala

absolute Skala: Proton = 0

Bestimmung von Abschirmung schwierig

↳ Absorptionslinien relativ zu Eichsubstanz (interner Standard)

TMS, Si(CH₃)₄ (¹H, ¹³C)

- 12 äquivalente Protonen

- inert

- die meisten organischen Verbindungen haben positive δ -Werte

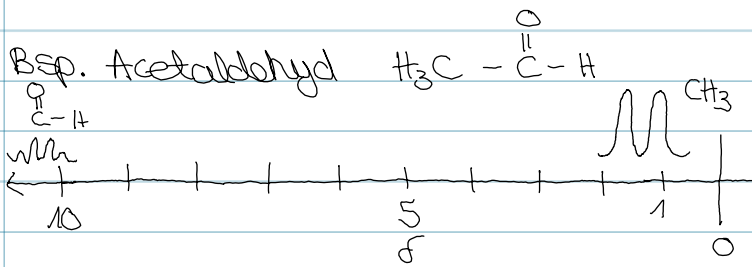
Definition: $\delta = \frac{\nu_{\text{subst.}} - \nu_{\text{TMS}}}{\nu_{\text{TMS}}} \cdot 10^6$

Bsp.: 100 MHz - Spektrometer, $\delta = 1,00$

$$\begin{aligned} \nu_{\text{subst.}} - \nu_{\text{TMS}} &= \nu_{\text{TMS}} \cdot \delta \cdot 10^{-6} \\ &= 100 \text{ MHz} \cdot 1,00 \cdot 10^{-6} = 100 \text{ Hz} \end{aligned}$$

500 MHz - Spektrometer ? $\delta = 1,00$

$$\begin{aligned} \nu_{\text{subst.}} - \nu_{\text{TMS}} &= \nu_{\text{TMS}} \cdot \delta \cdot 10^{-6} \\ &= 500 \text{ MHz} \cdot 1,00 \cdot 10^{-6} = 500 \text{ Hz} \end{aligned}$$



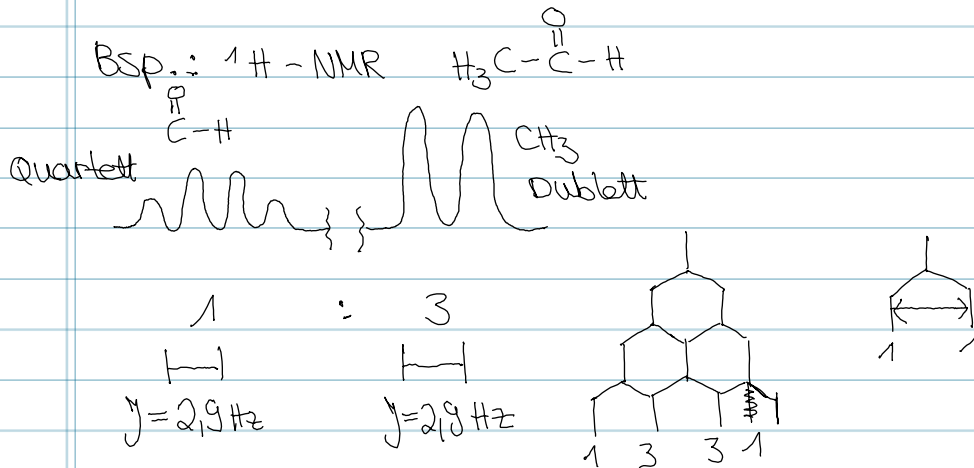
Kern-Molekül-Wechselwirkung: Feinstruktur

e^- -Spin-Kernspin

Auflösung der Absorptionslinien: $\approx 900 \text{ MHz}$

Spin-Spin-Kopplung nichtäquivalenter Protonen

Stärke der WW: Skalare Kopplungskonstante [Hz]



Regeln

- Kern mit 1 spaltet Nachbarern in $(2I+1)$ Linien
- Kopplungskonstante J unabhängig von äußeren Feld B

$$\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} : J \approx 3-8 \text{ Hz} ; \text{CH}_4 : J \approx 12 \text{ Hz}$$

4.2 ESR - Spektroskopie (Electron-Spin-Resonance) (EPR, Electron-Paramagnetic-Resonance)

Grundlagen

e^- besitzt Spinquantenzahl $\frac{1}{2}$

$$\hookrightarrow |\vec{S}| = \hbar \sqrt{S(S+1)}$$

$$\hookrightarrow \vec{\mu}_S = -g \underbrace{\frac{e\hbar}{2m_e}}_{\mu_B} \vec{S} = -g \mu_B \vec{S}$$

μ_B

\uparrow
Landé-Faktor: $g = 2,0032$

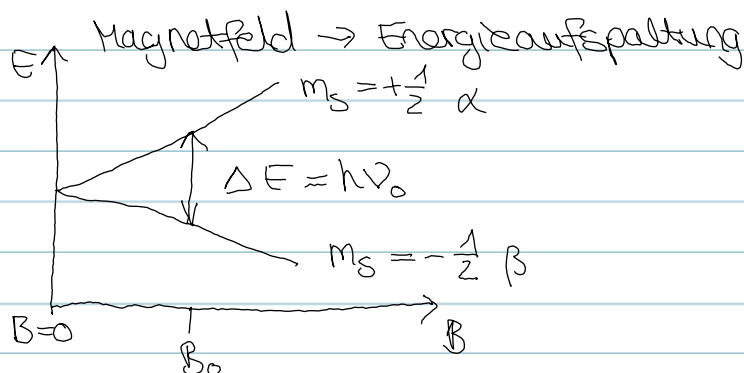
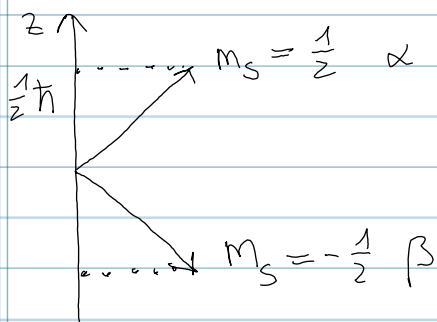
$$\begin{aligned} \mu_B &= \text{Bohrsches Magneton} \\ &= 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ J/T} \quad [\text{Am}^2] \end{aligned}$$

→ großes magnetisches Moment bedingt Spektralbereich (Mikrowellen)

bei vorgegebener Richtung: 2 Spinorientierungen mit Projektionen

$$|\vec{S}_z| = m_S \hbar$$

$$m_S = \pm \frac{1}{2} \rightarrow \begin{aligned} \alpha : m_S = +\frac{1}{2} \uparrow \\ \beta : m_S = -\frac{1}{2} \downarrow \end{aligned}$$



Energieeigenwerte : $E_{\pm \frac{1}{2}} = \pm \frac{1}{2} g \mu_B B_0 \rightarrow \Delta E = g \mu_B B_0 = h \nu_0$

Resonanzbedingung : $h \nu_0 \approx 2 \mu_B B_0$

e^- von β zu α angeregt
 $\rightarrow 0,34 T \approx 9,5 \text{ GHz}$

Anwendungen \rightarrow ungepaarte Spins

- gasförmige Radikale : O_2 , NO , NO_2

- Radikationen : Fe^{3+} ; $[Fe(CN)_6]^{3-}$ μ_M

- Herstellung von freien Radikalen : UV-Licht, Reaktion