

## Referenzierung von NMR-Spektren, $\Xi$ -Skala (06/2011)

Zur Referenzierung von NMR-Spektren existieren folgende Möglichkeiten: Zugabe eines internen Standards (für  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  i.d.R. TMS), Verwendung eines externen Standards (z.B. für  $^{31}\text{P}$  oder  $^{19}\text{F}$ ) unter Zuhilfenahme einer Kapillare oder aber mit Hilfe der  $\Xi$ -(Xi)-Skala [  $\Xi_X \equiv 100 \times (\nu_x / \nu_{TMS}^{obs})$  ], die vor einigen Jahren von der IUPAC vorgeschlagen wurde und eine nützliche Vorgehensweise insbesondere bei Heterokernmessungen darstellt.

Im Folgenden wird das Prinzip der vereinheitlichten  $\Xi$ -Skala anhand einer fiktiven  $^{19}\text{F}$ -Probe erläutert, dasselbe Procedere kann jedoch für alle weiteren NMR-aktiven Kerne in analoger Weise gewählt werden.

- (1) Zunächst muß ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aufgenommen, das TMS-Signal auf 0 ppm gesetzt und dann die absolute Frequenz des TMS-Signals im Spektrum bestimmt werden (im Beispiel bei einem 400 MHz- $^1\text{H}$ -Spektrum).
- (2) Der als  $\Theta(TMS)$  oder  $\nu_{TMS}^{obs}$  bezeichnete Frequenzwert (z.B. 400130006.82 Hz für das TMS-Signal in  $^1\text{H}$ -Spektrum aus der Beispielprobe) wird nun mit einem Referenzfrequenzwert, dem sog.  $\Xi(^{19}\text{F})$ , der für  $^{19}\text{F}$  94.094011 beträgt (siehe Tabelle), multipliziert und das Ganze dann noch durch 100 MHz geteilt, um so die Frequenz für die chemische Verschiebung von 0 ppm in  $^{19}\text{F}$  zu ermitteln  
[ als Formel ausgedrückt:  $\nu_F = \nu_{TMS}^{obs} \frac{\Xi_F}{100}$  ].
- (3) Den Wert, den man dabei erhält (im Beispiel 376.4983726 MHz) setzt man dann in der Software für den Referenzfrequenzwert ein (bei TopSpin der Parameter *SF*, einzutragen z.B. im edp-Menü). Damit erhält man automatisch die korrekte Referenzierung des  $^{19}\text{F}$ -Spektrums, bezogen auf TMS im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum.

Dieses Vorgehen ist das von der IUPAC favorisierte und leicht umzusetzen. Auf der Folgeseite ist eine Tabelle mit  $\Xi$ -Werten wiedergegeben, der entsprechende Originalartikel wurde 2004 in der Angewandten Chemie veröffentlicht (*Angew. Chem.* **2004**, 116, 2070, s.a. Referenz <sup>[\*\*]</sup> am Anfang des Artikels)

**Tabelle 1: Die Spineigenschaften von Spin- $\frac{1}{2}$ -Kernen.** <sup>[6]</sup>

Isotop <sup>[6]</sup>	natürliche Häufigkeit $x$ [%] <sup>[6]</sup>	magnetisches Moment $\mu$ [ $\mu_N$ ] <sup>[6]</sup>	gyromagnetisches Verhältnis $\gamma$ [ $10^7$ rad s <sup>-1</sup> T <sup>-1</sup> ] <sup>[6]</sup>	Frequenzverhältnis $\Xi$ [%] <sup>[6]</sup>	Referenzverbindung	Probel <sup>[7]</sup>	Lit. für $\Xi$	$D^a$	relative Rezeptivität <sup>[8]</sup> $D^c$
<sup>1</sup> H	99.9885	4.837353570	26.7522128	100.000000 <sup>[6]</sup>	Me <sub>2</sub> Si	CDCl <sub>3</sub> , $\varphi = 1\%$	–	1.000	5.87 × 10 <sup>3</sup>
<sup>3</sup> H <sup>[9]</sup>	–	5.159714367	28.5349779	106.663974	[ <sup>3</sup> H] <sub>3</sub> Me <sub>4</sub> Si	[l]	[10]	–	–
<sup>3</sup> He	1.37 × 10 <sup>-4</sup>	-3.685154336	-20.3801587	76.179437	He	Gas	[11]	6.06 × 10 <sup>-7</sup>	3.56 × 10 <sup>-3</sup>
<sup>13</sup> C	1.07	1.216613	6.728284	25.145020	Me <sub>2</sub> Si	CDCl <sub>3</sub> , $\varphi = 1\%$	[12, 13]	1.70 × 10 <sup>-4</sup>	1.00
<sup>15</sup> N	0.368	-0.49049746	-2.71261804	10.136767	MeNO <sub>2</sub>	in Substanz/CDCl <sub>3</sub> <sup>[K]</sup>	[9]	3.84 × 10 <sup>-6</sup>	2.25 × 10 <sup>-2</sup>
<sup>19</sup> F	100	4.553333	25.18148	94.094011	CCl <sub>4</sub> F	[l]	[14]	0.834	4.90 × 10 <sup>3</sup>
<sup>29</sup> Si	4.67	-0.96179	-5.3190	19.867187	Me <sub>2</sub> Si	CDCl <sub>3</sub> , $\varphi = 1\%$	[15]	3.67 × 10 <sup>-4</sup>	2.16
<sup>31</sup> P	100	1.95999	10.8394	40.480742	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	[l]	[16]	6.65 × 10 <sup>-2</sup>	3.91 × 10 <sup>2</sup>
<sup>57</sup> Fe	2.119	0.1569636	0.8680624	3.237778	[Fe(CO) <sub>5</sub> ]	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> <sup>[l]</sup>	[9]	7.24 × 10 <sup>-7</sup>	4.25 × 10 <sup>-3</sup>
<sup>75</sup> Se	7.63	0.92677577	5.1253857	19.071513	Me <sub>2</sub> Se	in Substanz/C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> <sup>[M]</sup>	[9]	5.37 × 10 <sup>-4</sup>	3.15
<sup>89</sup> Y	100	-0.23801049	-1.3162791	4.900198	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O/D <sub>2</sub> O <sup>[M]</sup>	[9]	1.19 × 10 <sup>-4</sup>	0.700
<sup>103</sup> Rh	100	-0.1531	-0.8468	3.186447 <sup>[6,10]</sup>	[Rh(acac) <sub>3</sub> ] <sup>[l]</sup>	CDCl <sub>3</sub> , gesätt.	[18]	3.17 × 10 <sup>-5</sup>	0.186
( <sup>107</sup> Ag)	51.839	-0.19689893	-1.0889181	4.047819	AgNO <sub>3</sub>	D <sub>2</sub> O, gesätt.	[9]	3.50 × 10 <sup>-5</sup>	0.205
<sup>109</sup> Ag	48.161	-0.22636279	-1.2518634	4.653533	AgNO <sub>3</sub>	D <sub>2</sub> O, gesätt.	[9]	4.94 × 10 <sup>-5</sup>	0.290
( <sup>111</sup> Cd)	12.80	1.0303729	5.6983131	21.215480	Me <sub>2</sub> Cd	in Substanz <sup>[l]</sup>	[19]	1.24 × 10 <sup>-3</sup>	7.27
<sup>113</sup> Cd <sup>[4]</sup>	12.22	-1.0778568	-5.9609155	22.193175	Me <sub>2</sub> Cd	in Substanz <sup>[l]</sup>	[19]	1.35 × 10 <sup>-3</sup>	7.94
( <sup>115</sup> Sn)	0.34	-1.5915	-8.8013	32.718749	Me <sub>2</sub> Sn	in Substanz/C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> <sup>[M]</sup>	[9]	1.21 × 10 <sup>-4</sup>	0.711
( <sup>117</sup> Sn)	7.68	-1.73385	-9.58879	35.632259	Me <sub>2</sub> Sn	in Substanz/C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> <sup>[M]</sup>	[9]	3.54 × 10 <sup>-3</sup>	20.8
<sup>119</sup> Sn	8.59	-1.81394	-10.0317	37.290632	Me <sub>2</sub> Sn	in Substanz/C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> <sup>[M]</sup>	[9]	4.53 × 10 <sup>-3</sup>	26.6
( <sup>123</sup> Te)	0.89	-1.276431	-7.059098	26.169742	Me <sub>2</sub> Te	in Substanz/C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> <sup>[M]</sup>	[9]	1.64 × 10 <sup>-4</sup>	0.961
<sup>125</sup> Te	7.07	-1.5389360	-8.5108404	31.549769	Me <sub>2</sub> Te	in Substanz/C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> <sup>[M]</sup>	[9]	2.28 × 10 <sup>-3</sup>	13.4
<sup>129</sup> Xe	26.44	-1.347494	-7.452103	27.810186	XeOF <sub>4</sub>	in Substanz <sup>[l]</sup>	[20,21]	5.72 × 10 <sup>-3</sup>	33.6
<sup>183</sup> W	14.31	0.20400919	1.1282403	4.166387	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	D <sub>2</sub> O, 1 M	[11]	1.07 × 10 <sup>-5</sup>	6.31 × 10 <sup>-2</sup>
<sup>187</sup> Os	1.96	0.1119804	0.6192895	2.282331	OsO <sub>4</sub>	CCl <sub>4</sub> , 0.98 M	[22]	2.43 × 10 <sup>-7</sup>	1.43 × 10 <sup>-3</sup>
<sup>195</sup> Pt	33.832	1.0557	5.8385	21.496784 <sup>[6]</sup>	[PtCl <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	D <sub>2</sub> O, 1.2 M	[9]	3.51 × 10 <sup>-3</sup>	20.7
<sup>199</sup> Hg	16.87	0.87621937	4.8457916	17.910822	Me <sub>2</sub> Hg <sup>[l]</sup>	in Substanz	[11]	1.00 × 10 <sup>-3</sup>	5.89
( <sup>203</sup> Tl)	29.524	2.80983305	15.5393338	57.123200 <sup>[6]</sup>	Tl(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	[l]	[24]	5.79 × 10 <sup>-2</sup>	3.40 × 10 <sup>2</sup>
<sup>205</sup> Tl	70.476	2.83747094	15.6921808	57.683838	Tl(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	[l]	[25]	0.142	8.36 × 10 <sup>2</sup>
<sup>207</sup> Pb	22.1	1.00906	5.58046	20.920599	Me <sub>2</sub> Pb	in Substanz/C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> <sup>[M]</sup>	[9]	2.01 × 10 <sup>-3</sup>	11.8