

Referenzierung von NMR-Spektren, Ξ -Skala (05/2025)

Zur Referenzierung von NMR-Spektren existieren folgende Möglichkeiten: Zugabe eines **internen** Standards (für ^1H und ^{13}C i.d.R. TMS), Verwendung eines **externen** Standards (z.B. für ^{31}P oder ^{19}F) unter Zuhilfenahme einer Kapillare oder aber mit Hilfe der Ξ -(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 Ξ -Skala anhand einer fiktiven ^{19}F -Probe erläutert, dasselbe Procedere kann jedoch für alle weiteren NMR-aktiven Kerne in analoger Weise gewählt werden.

- (1) Zunächst muss ein ^1H -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- ^1H -Spektrum).
- (2) Der als $\Theta(\text{TMS})$ oder ν_{TMS}^{obs} bezeichnete Frequenzwert (z.B. 400130006.82 Hz für das TMS-Signal in ^1H -Spektrum aus der Beispielprobe) wird nun mit einem Referenzfrequenzwert, dem sog. $\Xi(^{19}\text{F})$, der für ^{19}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}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}F -Spektrums, bezogen auf TMS im ^1H -NMR-Spektrum.

Dieses Vorgehen wird von der IUPAC favorisiert und ist leicht umzusetzen. Auf der Folgeseite ist eine Tabelle mit Ξ -Werten wiedergegeben, der entsprechende Originalartikel wurde 2004 in der Angewandten Chemie veröffentlicht (*Angew.Chem.* **2004**, 116, 2070, s.a. Referenz ^[**] am Anfang des Artikels)

Tabelle 1: Die Spineigenschaften von Spin- $\frac{1}{2}$ -Kernen.^[a]

Isotop ^[b]	natürliche Häufigkeit x [%] ^[c]	magnetisches Moment μ [μ_N] ^[d]	gyromagnetisches Verhältnis γ [$10^7 \text{ rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$] ^[d]	Frequenzverhältnis Ξ [%] ^[e]	Referenzverbindung	Probe ^[f]	Lit. für Ξ	relative Rezeptivität ^[g]	
								D^p	D^c
^1H	99.9885	4.837353570	26.7522128	100.000000 ^[h]	Me_4Si	CDCl_3 , $\varphi = 1\%$	–	1.000	5.87×10^3
$^3\text{H}^{\text{II}}$	–	5.159714367	28.5349779	106.663974	$[^3\text{H}_3]\text{Me}_4\text{Si}$	[j]	[10]	–	–
^3He	1.37×10^{-4}	–3.685154336	–20.3801587	76.179437	He	Gas	[11]	6.06×10^{-7}	3.56×10^{-3}
^{13}C	1.07	1.216613	6.728284	25.145020	Me_4Si	CDCl_3 , $\varphi = 1\%$	[12, 13]	1.70×10^{-4}	1.00
^{15}N	0.368	–0.49049746	–2.71261804	10.136767	MeNO_2	in Substanz/ CDCl_3 ^[k]	[9]	3.84×10^{-6}	2.25×10^{-2}
^{19}F	100	4.553333	25.18148	94.094011	CCl_3F	[j]	[14]	0.834	4.90×10^3
^{29}Si	4.67	–0.96179	–5.3190	19.867187	Me_4Si	CDCl_3 , $\varphi = 1\%$	[15]	3.67×10^{-4}	2.16
^{31}P	100	1.95999	10.8394	40.480742	H_3PO_4	[j]	[16]	6.65×10^{-2}	3.91×10^2
^{57}Fe	2.119	0.1569636	0.8680624	3.237778	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	C_6D_6 ^[l]	[9]	7.24×10^{-7}	4.25×10^{-3}
^{77}Se	7.63	0.92677577	5.1253857	19.071513	Me_2Se	in Substanz/ C_6D_6 ^[k]	[9]	5.37×10^{-4}	3.15
^{89}Y	100	–0.23801049	–1.3162791	4.900198	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3$	$\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}^{\text{III}}$	[9]	1.19×10^{-4}	0.700
^{103}Rh	100	–0.1531	–0.8468	3.186447 ^[n,o]	$[\text{Rh}(\text{acac})_3]^{\text{IV}}$	CDCl_3 , gesätt.	[18]	3.17×10^{-5}	0.186
^{107}Ag	51.839	–0.19689893	–1.0889181	4.047819	AgNO_3	D_2O , gesätt.	[9]	3.50×10^{-5}	0.205
^{109}Ag	48.161	–0.22636279	–1.2518634	4.653533	AgNO_3	D_2O , gesätt.	[9]	4.94×10^{-5}	0.290
^{111}Cd	12.80	–1.0303729	–5.6983131	21.215480	Me_2Cd	in Substanz ^[j]	[19]	1.24×10^{-3}	7.27
$^{113}\text{Cd}^{\text{IV}}$	12.22	–1.0778568	–5.9609155	22.193175	Me_2Cd	in Substanz ^[j]	[19]	1.35×10^{-3}	7.94
^{115}Sn	0.34	–1.5915	–8.8013	32.718749	Me_4Sn	in Substanz/ C_6D_6 ^[k]	[9]	1.21×10^{-4}	0.711
^{117}Sn	7.68	–1.73385	–9.58879	35.632259	Me_4Sn	in Substanz/ C_6D_6 ^[k]	[9]	3.54×10^{-3}	20.8
^{119}Sn	8.59	–1.81394	–10.0317	37.290632	Me_4Sn	in Substanz/ C_6D_6 ^[k]	[9]	4.53×10^{-3}	26.6
^{123}Te	0.89	–1.276431	–7.059098	26.169742	Me_2Te	in Substanz/ C_6D_6 ^[k]	[9]	1.64×10^{-4}	0.961
^{125}Te	7.07	–1.5389360	–8.5108404	31.549769	Me_2Te	in Substanz/ C_6D_6 ^[k]	[9]	2.28×10^{-3}	13.4
^{129}Xe	26.44	–1.347494	–7.452103	27.810186	XeOF_4	in Substanz ^[j]	[20,21]	5.72×10^{-3}	33.6
^{183}W	14.31	0.20400919	1.1282403	4.166387	Na_2WO_4	D_2O , 1 M	[11]	1.07×10^{-5}	6.31×10^{-2}
^{187}Os	1.96	0.1119804	0.6192895	2.282331	OsO_4	CCl_4 , 0.98 M	[22]	2.43×10^{-7}	1.43×10^{-3}
^{195}Pt	33.832	1.0557	5.8385	21.496784 ^[r]	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	D_2O , 1.2 M	[9]	3.51×10^{-3}	20.7
^{199}Hg	16.87	0.87621937	4.8457916	17.910822	$\text{Me}_2\text{Hg}^{\text{IV}}$	in Substanz	[11]	1.00×10^{-3}	5.89
^{203}Tl	29.524	2.80983305	15.5393338	57.123200 ^[s]	$\text{Tl}(\text{NO}_3)_3$	[j]	[24]	5.79×10^{-2}	3.40×10^2
^{205}Tl	70.476	2.83747094	15.6921808	57.683838	$\text{Tl}(\text{NO}_3)_3$	[j]	[25]	0.142	8.36×10^2
^{207}Pb	22.1	1.00906	5.58046	20.920599	Me_4Pb	in Substanz/ C_6D_6 ^[k]	[9]	2.01×10^{-3}	11.8