



Universität Paderborn
Department Chemie

Kernresonanzspektroskopie

Vorlesung SoSe 2020

im Rahmen des Moduls Instrumentelle Analytik

Dozent: PD Dr. Hans Egold (Leiter der Zentralen Analytik des Departments Chemie)
E-mail: hans.egold@upb.de

- 1. Spektroskopie – Strukturaufklärung in der organischen Chemie
J.B. Lambert, S. Gronert, H.F. Shurvell, D.A. Lightner
Pearson 2012, 2. aktualisierte Auflage**
- 2. Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie
M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh
Thieme 2012, 8. Auflage**
- 3. Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie
H. Friebolin, Wiley-VCH 2013, 5. Auflage**
- 4. Understanding NMR Spectroscopy
J. Keeler, Wiley 2010, 2. Auflage**
- 5. Spin Dynamics
M. H. Levitt, Wiley 2008, 2. Auflage**

Ein Atomkern besteht aus einem **Proton** oder vielen **Nukleonen** (Protonen und **Neutronen**). Beide Kernbausteine haben einen **Spin**, der eine inhärente Eigenschaft dieser Teilchen ist. Der Spin ist eine vektorielle Größe.

Die Spins der Nukleonen addieren sich zu einem Gesamtspin $\vec{S}$ des Atomkerns (**Kernspin**).

Der Betrag des Kernspins ist abhängig von der kernspezifischen **Spinquantenzahl** s .

$$|\vec{S}| = \hbar \sqrt{s(s+1)} \text{ mit } s = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots$$

$$|\vec{S}_z| = \pm \hbar m_s \quad (\text{im statischen Magnetfeld}), \quad m_s = -s, -s+1 \dots s-1, s \quad (1.1)$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}, \quad h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js, Plancksches Wirkungsquantum}$$

m_s = magnetische Spinquantenzahl

Spinquantenzahlen

Die **Spinquantenzahl s** ist für jede Atomkernsorte spezifisch und hängt von der Anzahl der Protonen und Neutronen in einem Atomkern ab.

Empirisch lassen sich die folgenden Regeln ableiten:

Anzahl Protonen	Anzahl Neutronen	<u>Spinquantenzahl s</u>
gerade	gerade	0
ungerade	gerade	$\frac{2n-1}{2}$
gerade	ungerade	$\frac{2n-1}{2}$
ungerade	ungerade	n

$$n \in \mathbb{N}$$

Spinquantenzahlen einiger ausgewählter Atomkerne

Atomkern	Spinquantenzahl s
^1H [p]	$1/2$
^{13}C [6p 7n]	$1/2$
^{31}P [15p 16n]	$1/2$
^2D [1p 1n]	1
^{14}N [7p 7n]	1
^6Li [3p 3n]	1
^7Li [3p 4n]	$3/2$
^{11}B [5p 6n]	$3/2$
^{27}Al [13p 14n]	$5/2$
^{121}Sb [51p 70n]	$5/2$
^{10}B [5p 5n]	3
^{49}Ti [22p 27n]	$7/2$
^{59}Co [27p 32n]	$7/2$
^{73}Ge [32p 41n]	$9/2$
^{138}La [57p 81n]	5
^{50}V [23p 37n]	6
^{176}Lu [71p 105n]	7
^{12}C [6p 6n]	0
^{16}O [8p 8n]	0
^{32}S [16p 16n]	0

$s=0 \Rightarrow$ Nicht NMR-aktiv!

Das magnetische Moment eines Atomkerns

Der Kernspin $\vec{S}$ [J s] ist über eine direkte physikalische Messung nicht(!) zugänglich. Er lässt sich nur indirekt über das durch ihn verursachte **magnetische Moment** $\vec{\mu}$ [J T⁻¹] detektieren.

$$\vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{S} \quad (1.2)$$

γ [rad·T⁻¹·s⁻¹] ist das sogenannte **magnetogyrische Verhältnis**. Es handelt sich dabei um eine **Stoffkonstante**, die **für jede Atomsorte spezifisch** ist. Sie gibt an wie viel Magnetismus ein Atomkern bezogen auf die Größe seines Kernspins entwickelt und kann positiv oder negativ sein. In vielen Büchern wird es auch gyromagnetisches Verhältnis genannt, was fälschlicherweise impliziert, dass ein Quotient aus Spin und magnetischem Moment gebildet wird.

Einsetzen von 1.1 in 1.2 ergibt:

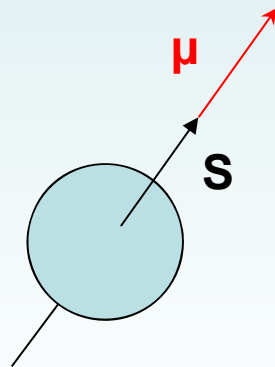
$$|\vec{\mu}| = \gamma \hbar \sqrt{s(s+1)} \quad (1.3)$$

$$|\vec{\mu}_z| = \pm m_s \gamma \hbar \quad (\text{im statischen Magnetfeld}) \quad (1.4)$$

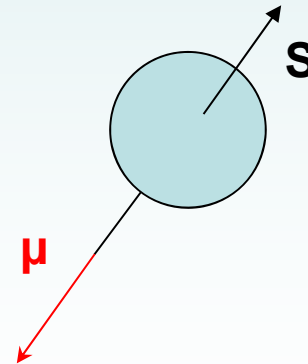
Orientierung von Kernspin und magnetischem Moment des Atomkerns

Atomkern	γ [$10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$]
^1H	26.7519
^{13}C	6.7283
^{19}F	25.181
^{31}P	10.839
^{15}N	-2.712
^{29}Si	-5.319
^{17}O	-3.628

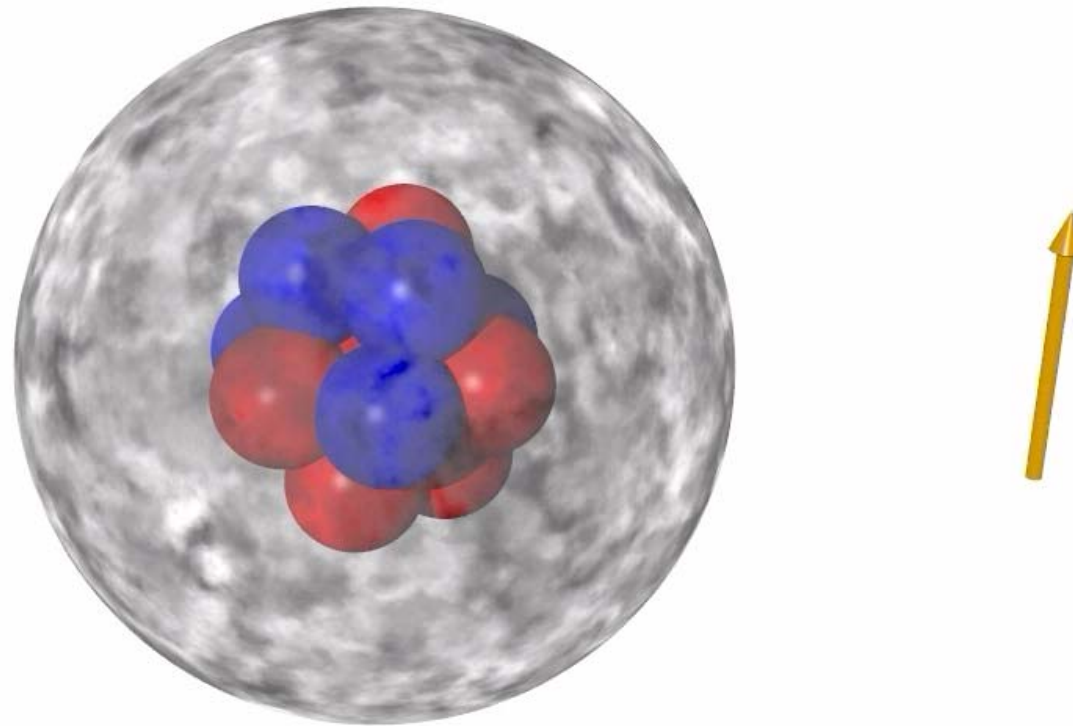
$$\vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{S}$$



$$\gamma > 0$$



$$\gamma < 0$$



$\vec{S}$ und $\vec{\mu}$ können im feldfreien Raum beliebige Orientierungen einnehmen

Richtungsquantelung des Kernspins

Im homogenen Magnetfeld mit der Flussdichte $\vec{B}_0$ kann $\vec{\mu}$ in Abhängigkeit von der **magnetischen Quantenzahl** m_s nur noch bestimmte Orientierungen in Bezug auf die Achse des Magnetfeldes (z-Achse) eingenommen werden.

Die unterschiedlichen Orientierungen sind auf die Wechselwirkung des externen Magnetfeldes mit dem magnetischen Moment $\vec{\mu}$ des Atomkerns zurückzuführen.

Die Anzahl der Orientierungen ist abhängig von der Kernspinquantenzahl s . Ein Kernspin mit einer Kernspinquantenzahl s kann in Bezug auf das Magnetfeld **$2s+1$ Orientierungen (Spinmultiplizität)** einnehmen.

Die Orientierungen werden durch die **magnetische Spinquantenzahl** m_s unterschieden. m_s läuft in ganzen Zahlen von $-s$ bis s .

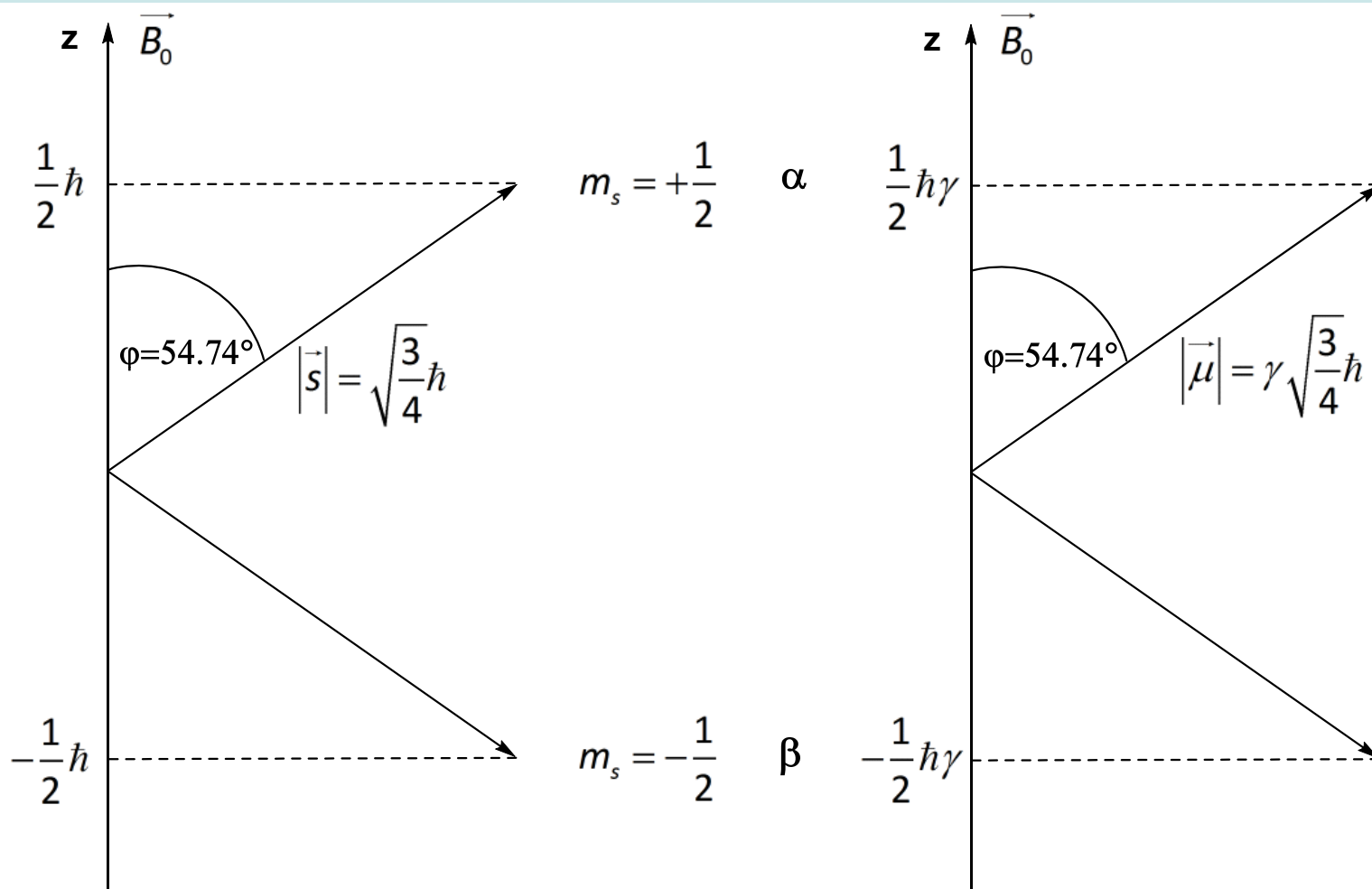
Beispiele:

$^1\text{H}: s = 1/2$	$\Rightarrow$	$m_s = -1/2, 1/2 \Rightarrow 2$ Orientierungen im Magnetfeld
$^6\text{Li}: s = 1$	$\Rightarrow$	$m_s = -1, 0, 1 \Rightarrow 3$ Orientierungen
$^{11}\text{B}: s = 3/2$	$\Rightarrow$	$m_s = -3/2, -1/2, 1/2, 3/2 \Rightarrow 4$ Orientierungen
$^{10}\text{B}: s = 3$	$\Rightarrow$	$m_s = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3 \Rightarrow 7$ Orientierungen
$^{59}\text{Co}: s = 7/2$	$\Rightarrow$	$m_s = -7/2, -5/2, -3/2, -1/2, 1/2, 3/2, 5/2, 7/2 \Rightarrow 8$ Orientierungen
$^{176}\text{Lu}: s = 7$	$\Rightarrow$	$m_s = -7, -6, -5, -4, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 \Rightarrow 15$ Orient.

Unterschiedliche Orientierungen von μ im Magnetfeld am Beispiel eines Atomkern mit $s=1/2$

Jede der möglichen Orientierungen des Kernspins im magnetischen Feld hat eine andere Energie. Das heißt, dass jeder Atomkern im Magnetfeld **$2s+1$ Energieniveaus** hat, die auch als **Zeeman-Niveaus** bezeichnet werden. Für Kerne mit $s=1/2$ bezeichnet man die Orientierung mit $m_s=1/2$ auch mit α (**spin up**) und mit $m_s=-1/2$ als β (**spin down**). Gemäß den Gleichungen 1.1, 1.3 und 1.4 sieht die Aufspaltung der Spinzustände α und β so aus:

$$\varphi = \arccos\left(\frac{|\vec{s}_z|}{|\vec{s}|}\right)$$



Energie der Spinzustände

Die Energie der Spinzustände α und β ergibt sich nun aus der Wechselwirkung des magnetischen Moments $\vec{\mu}$ mit dem Magnetfeld $\vec{B}_0$.

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -|\vec{\mu}| \cdot |\vec{B}_0| \cos \varphi \quad (1.6)$$

Aus der Skizze auf Folie 10 folgt: $\cos \varphi = \frac{m_s \gamma \hbar}{|\vec{\mu}|}$ (1.7)

Einsetzen von 1.7 in 1.6 ergibt: $E_{m_s} = -m_s \gamma \hbar |\vec{B}_0|$ (1.8)

Für einen Kern mit **Spinquantenzahl $s=1/2$** ergeben sich 2 Energieniveaus:

$$E_{+\frac{1}{2}} = -\frac{1}{2} \gamma \hbar |\vec{B}_0| \quad \text{und} \quad E_{-\frac{1}{2}} = +\frac{1}{2} \gamma \hbar |\vec{B}_0| \quad (1.9)$$

Der α -Zustand ($m_s=+1/2$) ist also energetisch günstiger als der β -Zustand ($m_s=-1/2$) wenn $\gamma>0$ ist, was z.B. beim Wasserstoff der Fall ist.

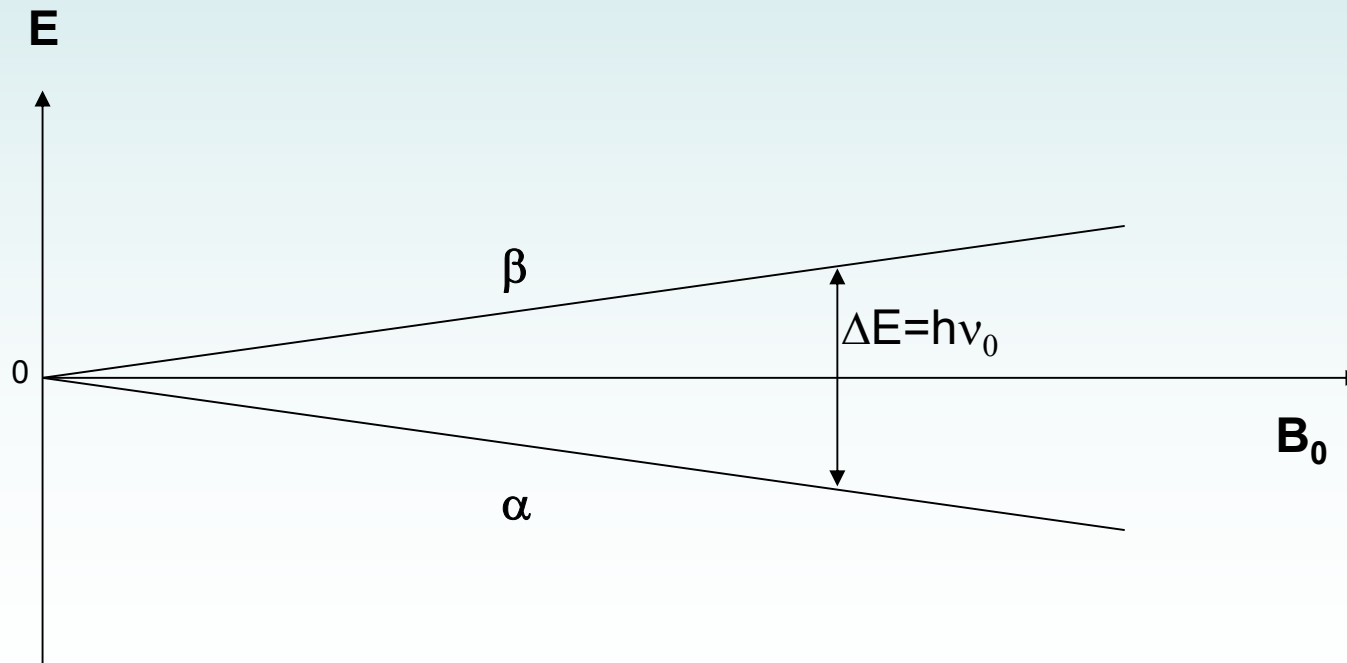
Energie der Spinzustände

Die Energiedifferenz zwischen den beiden Spinzuständen beträgt:

$$\Delta E = E_{-\frac{1}{2}} - E_{+\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} \gamma \hbar |\vec{B}_0| - \left(-\frac{1}{2} \gamma \hbar |\vec{B}_0| \right) = \gamma \hbar |\vec{B}_0| = \hbar \omega_0 = h \nu_0 \quad (1.10)$$

$$\gamma |\vec{B}_0| = \omega_0 \quad \text{Larmor-Kreisfrequenz} \quad (1.11)$$

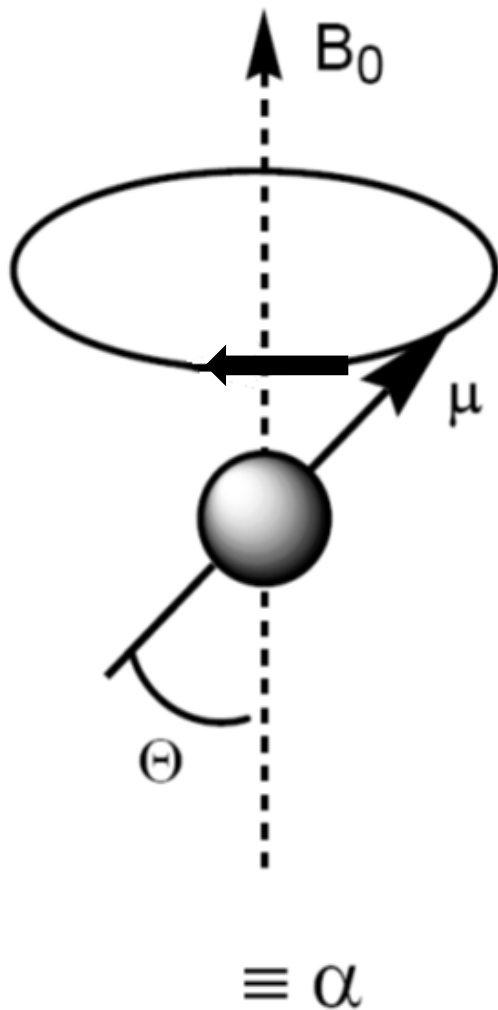
$$\frac{\gamma |\vec{B}_0|}{2\pi} = \nu_0 \quad \text{Larmor-Frequenz} \quad (1.12)$$



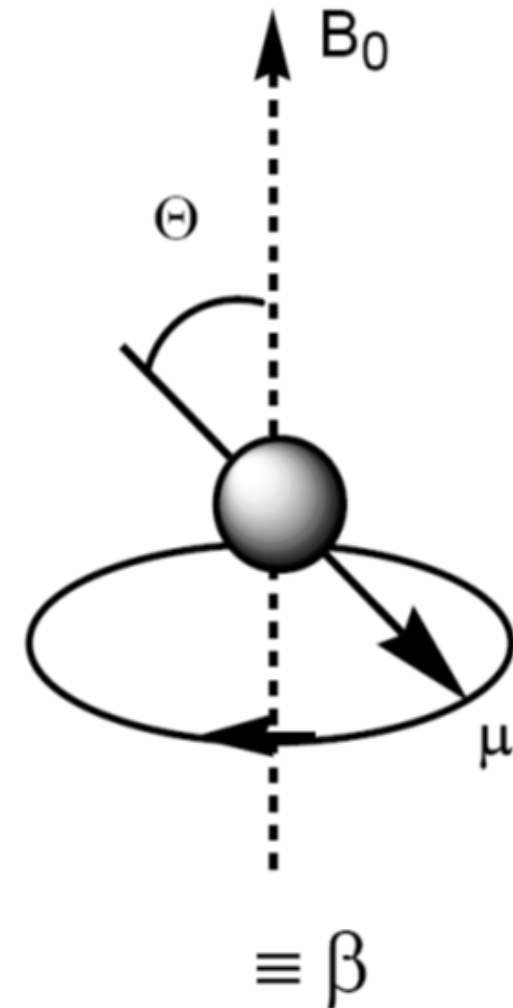
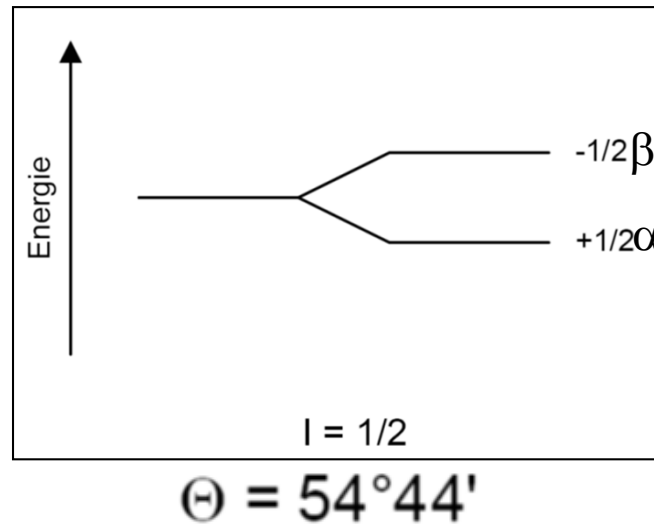
Beispiel: ^1H

B_0 [T]	ν_0 [MHz]
4.6973	200
7.04960	300
11.7433	500
16.4406	700

Präzessionsbewegung von μ im statischen Magnetfeld B_0



Die Präzession erfolgt mit der Larmor-Frequenz ν_0 [Hz]. In einem Magnetfeld mit einer Feldstärke $B_0 = 11.74$ T beträgt ν_0 für Protonen ca. 500 MHz.

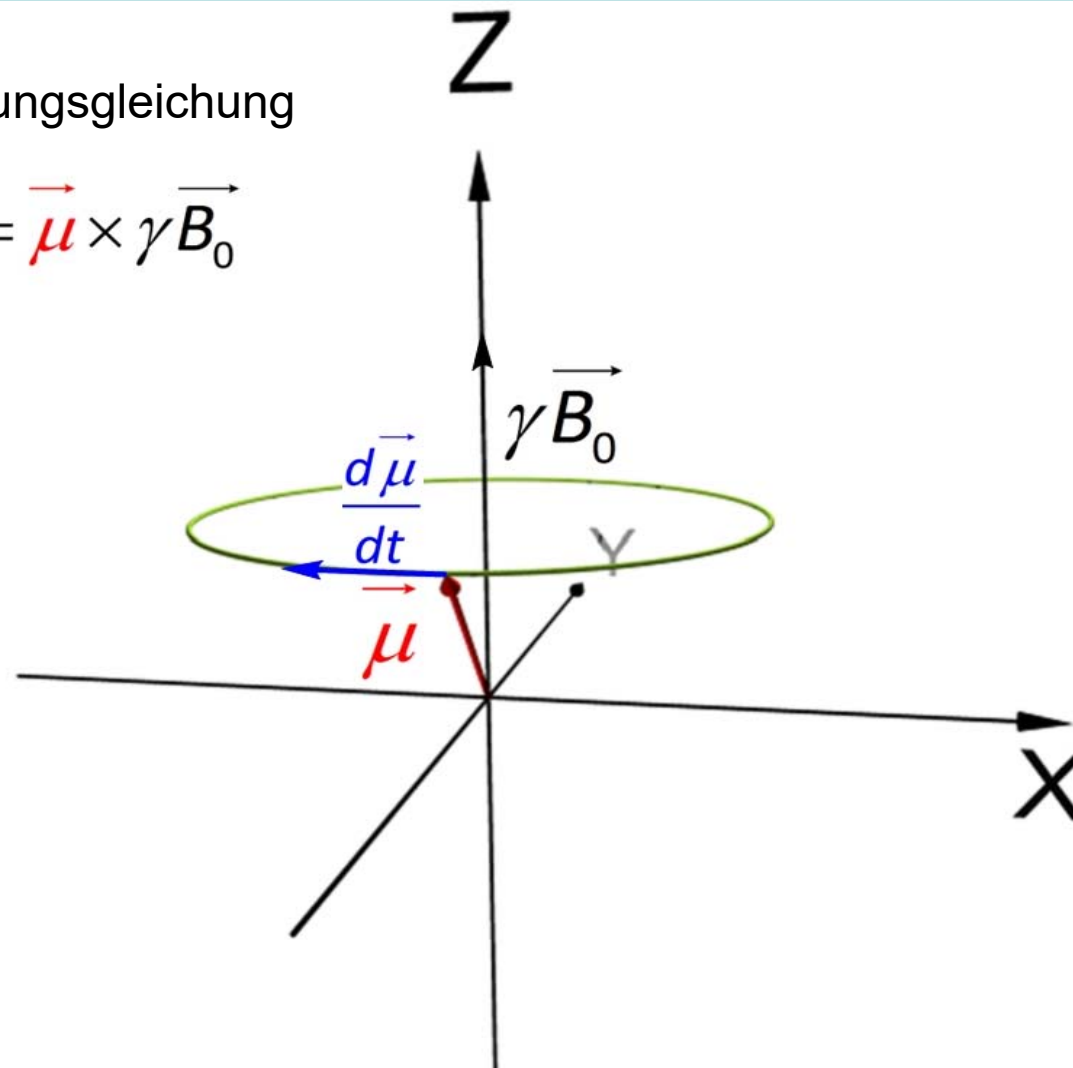


Die Präzession erfolgt mit der Larmor-Kreisfrequenz, die der **Resonanzkreisfrequenz** einer Atomsorte entspricht; d. h. es ist die elektromagnetische Kreisfrequenz, die benötigt wird, um das Spinsystem im Magnetfeld anzuregen.

Präzessionsbewegung der Spins im statischen Magnetfeld B_0

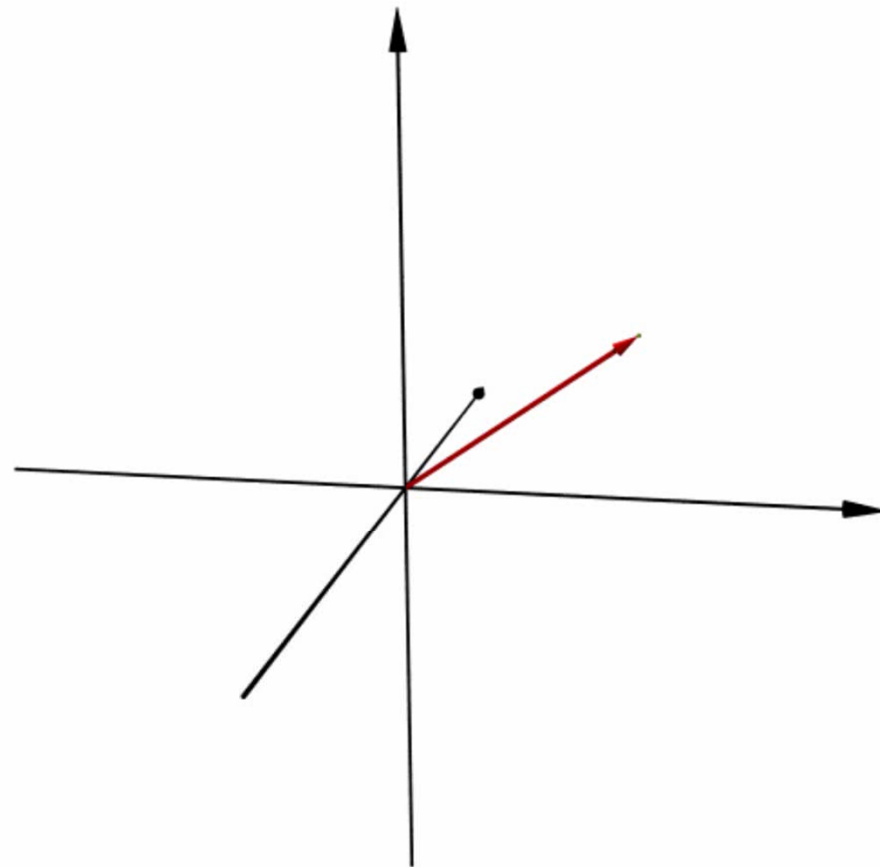
Bewegungsgleichung

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\mu} \times \gamma \vec{B}_0$$

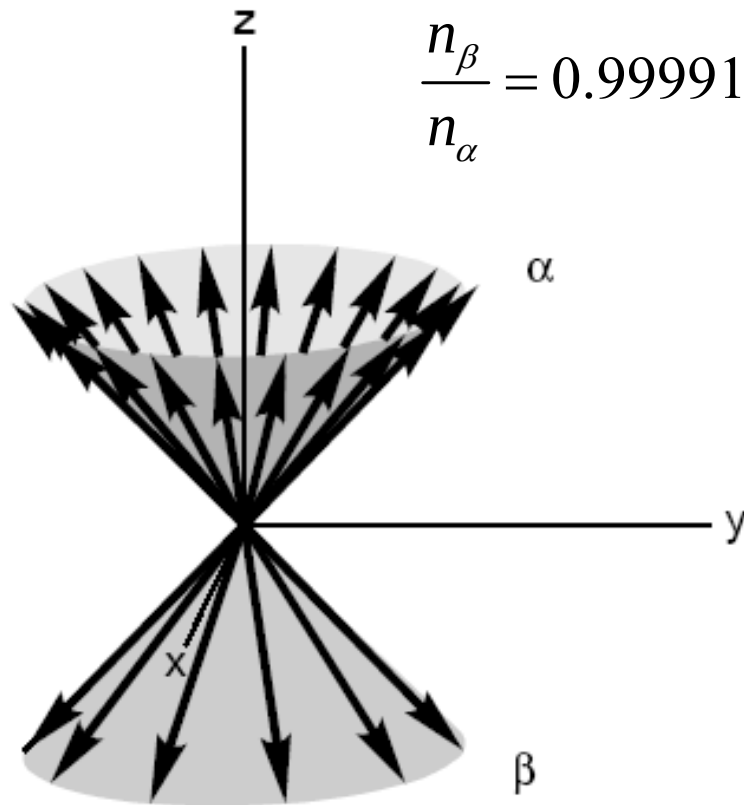


In der Abbildung ist die Bewegung für einen Atomkern mit $\gamma > 0$ dargestellt (z.B. ^1H , ^{13}C oder ^{19}F), bei dem $\vec{\mu}$ im Uhrzeigersinn präzediert. Ist $\gamma < 0$ so zeigt der Vektor $\gamma \vec{B}_0$ entlang der -z-Achse und die Präzession von $\vec{\mu}$ erfolgt gegen den Uhrzeigersinn! Das wäre z.B. der Fall bei Atomkernen wie ^{15}N , ^{29}Si oder ^{119}Sn .

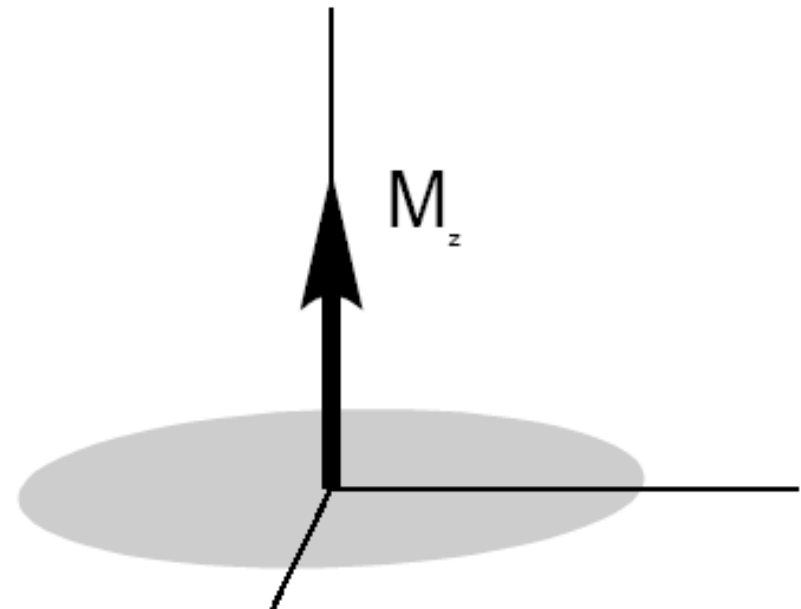
Präzessionsbewegung der Spins im statischen Magnetfeld B_0 (Animation) ($\gamma > 0$)



Magnetisierung einer großen Menge von Spins im Magnetfeld



$$\frac{n_{\beta}}{n_{\alpha}} = 0.999919502 \quad \text{bei } |\vec{B}_0| = 11.74 \text{ T}$$



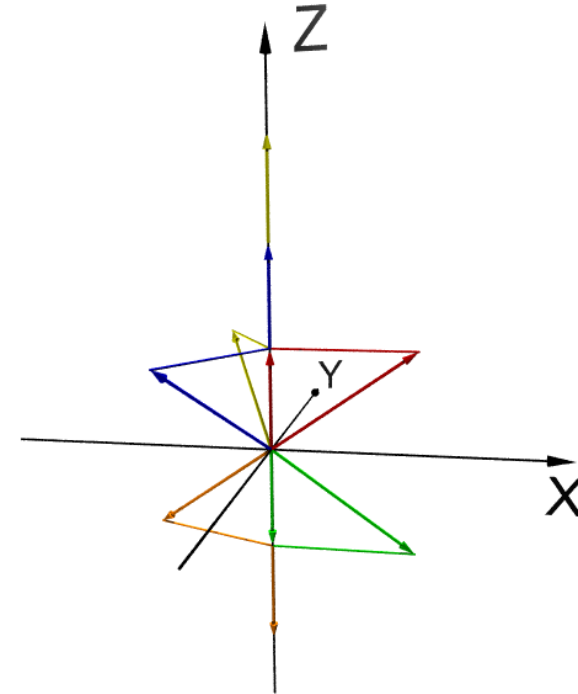
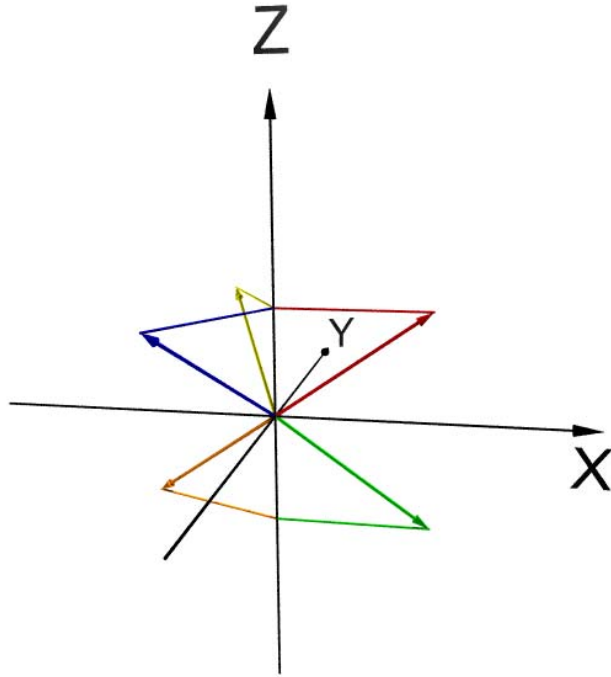
© Kessler, Gemmecker, TU-München 2006

Boltzmann-Statistik:

$$\frac{n_{\beta}}{n_{\alpha}} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\gamma \hbar |\vec{B}_0|}{kT}\right) \quad (1.14)$$

$$\frac{n_{\beta}}{n_{\alpha}} = \exp\left(-\frac{\gamma \hbar |\vec{B}_0|}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{26.7522 \cdot 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{s}^{-1} \cdot \frac{6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 11.74 \text{ T}}{2\pi}}{1.38065 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}\right) = 0.999919502$$

Entstehung der Überschussmagnetisierung M_z



$$|\overrightarrow{M_z}| = |\overrightarrow{\mu_z}| n_\alpha - |\overrightarrow{\mu_z}| n_\beta = \frac{1}{2} \gamma \hbar n_\alpha - \frac{1}{2} \gamma \hbar n_\beta = \frac{1}{2} \gamma \hbar (n_\alpha - n_\beta) = \frac{1}{2} \gamma \hbar \Delta n \quad (1.5)$$

Aus der Boltzmann-Statistik ergibt sich zudem:

$$|\overrightarrow{M_z}| = N \frac{\gamma^2 \hbar^2 s(s+1) |\overrightarrow{B_0}|}{3kT} \quad (1.6)$$

Beispiel: Reale Probe mit 10^{19} Spins bei 298 K

$$|\overrightarrow{M_z}| = N \frac{\gamma^2 \hbar^2 m_s(m_s+1) |\overrightarrow{B_0}|}{3kT} = 10^{19} \frac{(26.7522 \cdot 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1})^2 \left(\frac{6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}}{2\pi} \right)^2 \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \cdot 11.75 \text{ T}}{3 \cdot 1.38065 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = 5.68 \cdot 10^{-12} \text{ J T}^{-1}$$

Der Besetzungsunterschied Δn

Um Δn konkret zu berechnen, müssen wir nur Gleichung 1.15 in Gleichung 1.16 einsetzen und ein bisschen umformen:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \gamma \hbar \Delta n &= N \frac{\gamma^2 \hbar^2 \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) |\vec{B}_0|}{3kT} \\ \Leftrightarrow \Delta n &= N \frac{\gamma^2 \hbar^2 \frac{3}{2} |\vec{B}_0|}{3kT \gamma \hbar} = N \frac{\gamma \hbar |\vec{B}_0|}{2kT} \end{aligned} \quad (1.17)$$

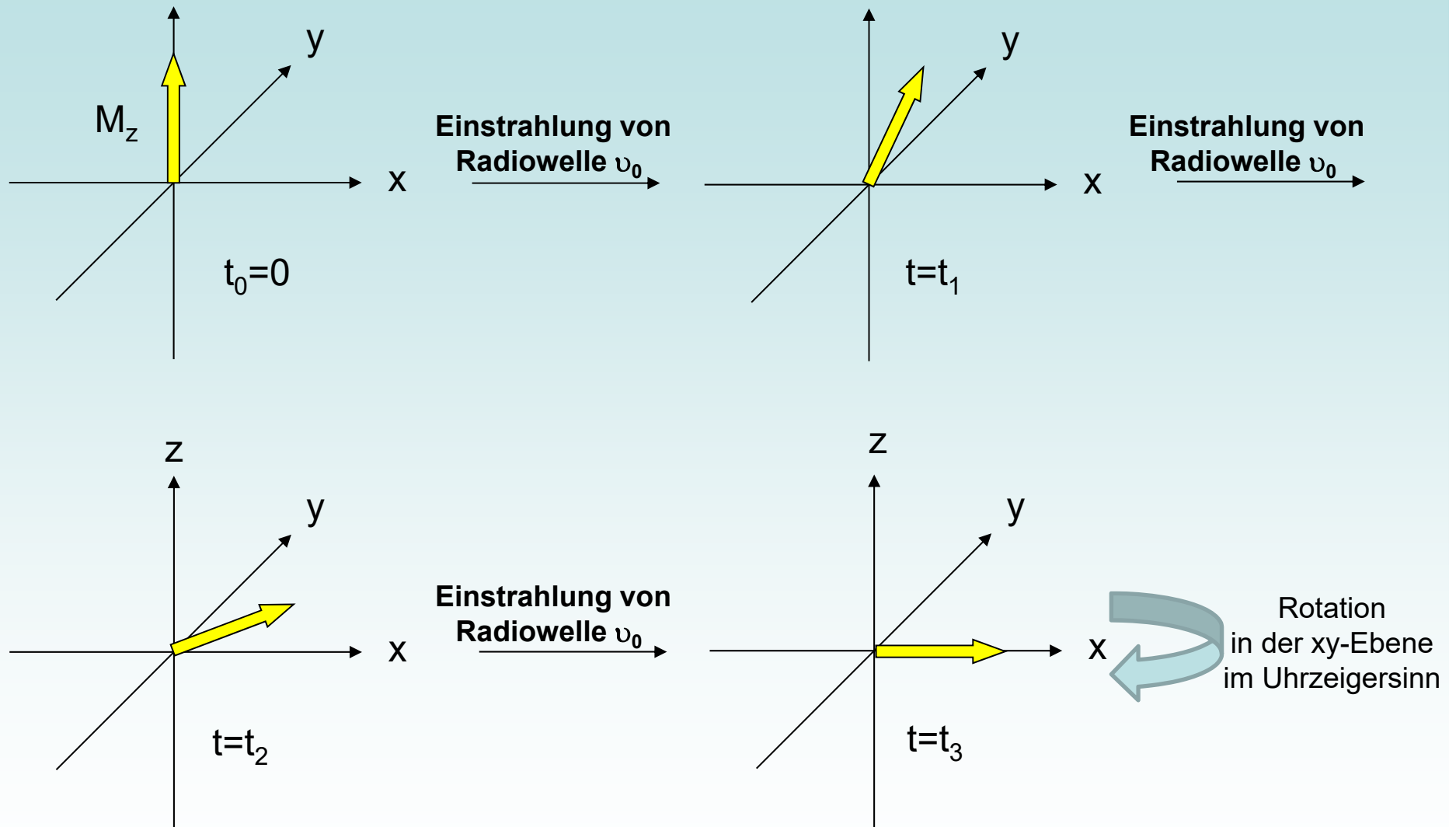
In einer realen Probe hat man ca. 10^{19} chemisch äquivalente Spins im Messbereich. Bei einer magnetischen Flussdichte von 11.74 T und einer Temperatur von 298 K ergibt sich das folgende Verhältnis von n_α zu n_β :

$$\Delta n = N \frac{\gamma \hbar |\vec{B}_0|}{2kT} = 10^{19} \frac{26.7522 \cdot 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{s}^{-1} \cdot \frac{6.626 \cdot 10^{-34}}{2\pi} \text{ J s} \cdot 11.74 \text{ T}}{2 \cdot 1.38065 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = 4.025 \cdot 10^{14}$$

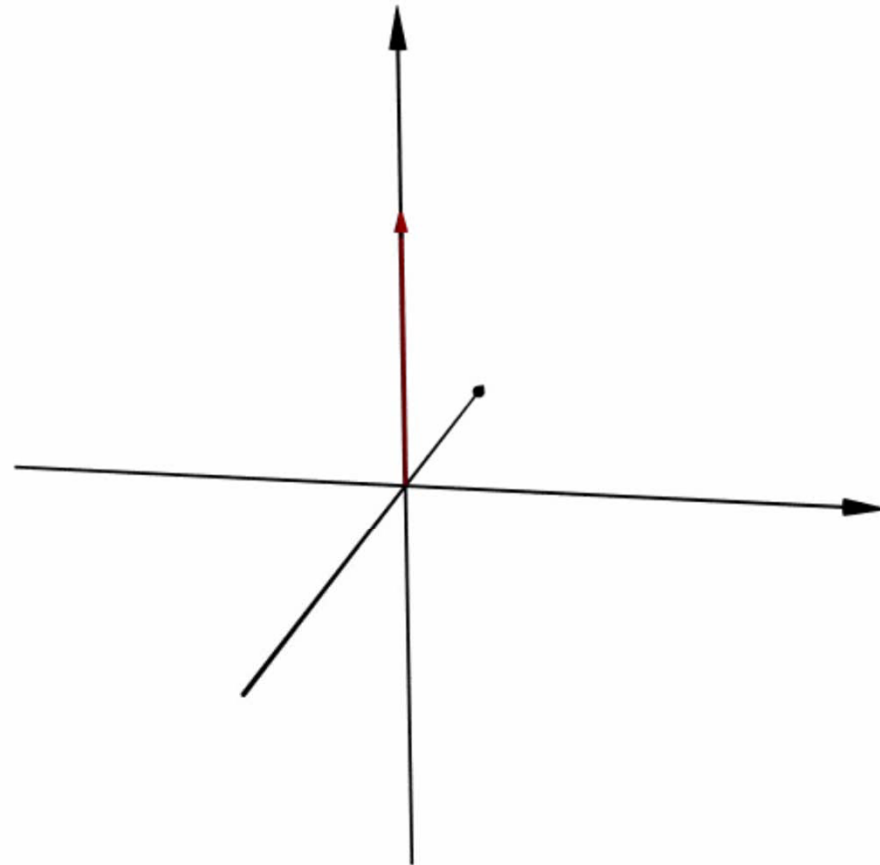
Die absolute Anzahl der überschüssigen Spins im α -Zustand ist infolge der großen Gesamtzahl der Spins sehr groß. Setzt man diese Zahlen jedoch in Relation, so zeigt sich, dass der Überschuss sich gerade mal im ppm-Bereich bewegt:

$$\frac{\Delta n}{N} = \frac{n_\alpha - n_\beta}{n_\alpha + n_\beta} = \frac{4.025 \cdot 10^{14}}{10^{19}} = 40.25 \cdot 10^{-6} = 40.25 \text{ ppm}$$

Das NMR-Experiment I

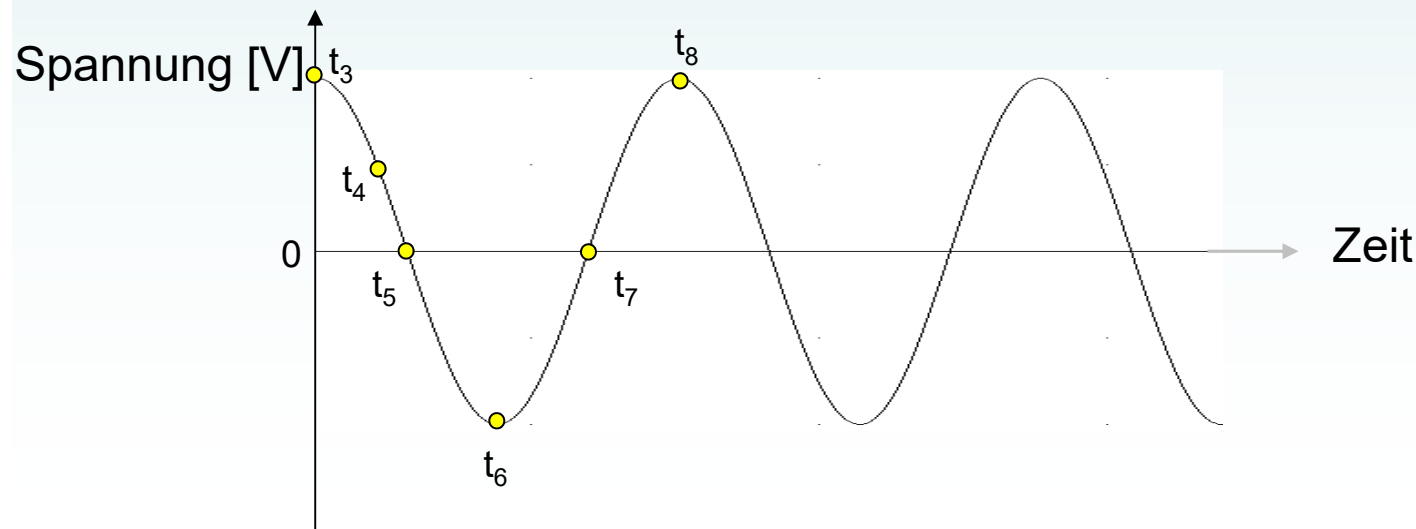
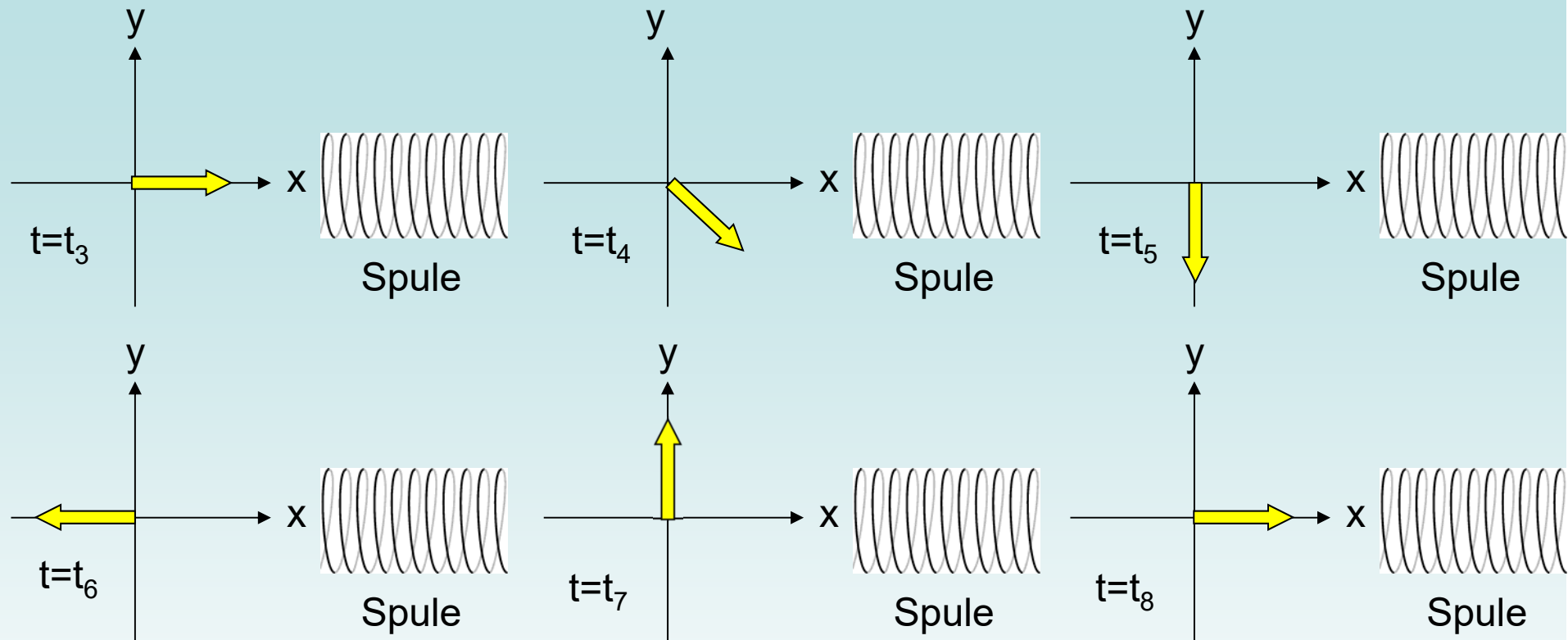


Die eingestrahlt Radiowellen müssen Larmorfrequenz ν_0 haben. Sie kippen im Zeitintervall t_3-t_0 die Magnetisierung M_z in die xy -Ebene, wo sie mit der Larmorfrequenz ν_0 um die z -Achse rotiert, entlang derer das Magnetfeld B_0 gerichtet ist.



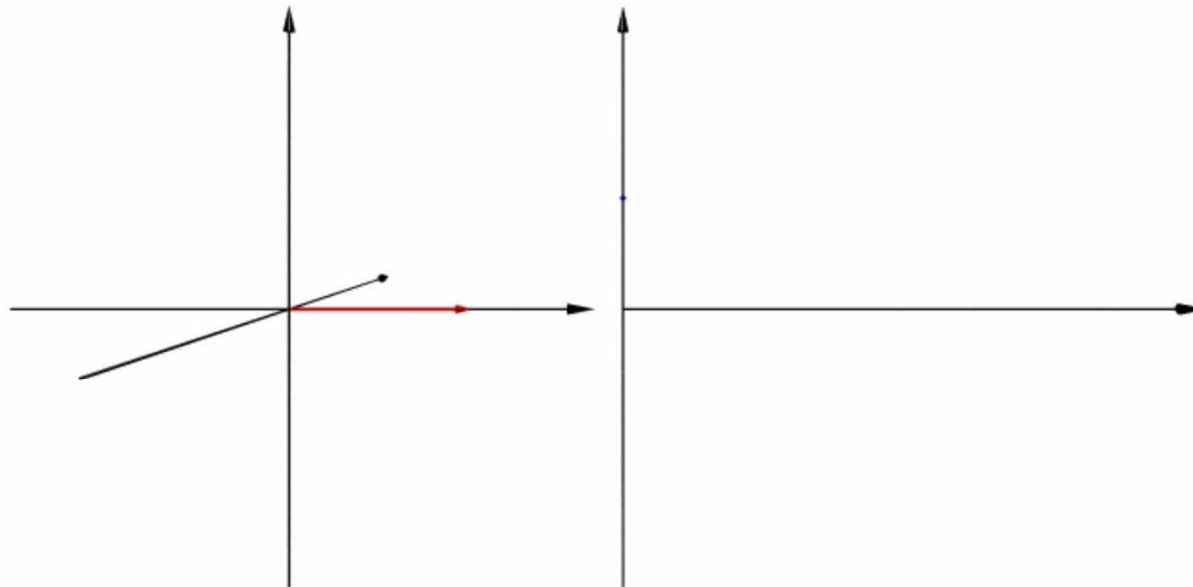
Sicht auf die xy-Ebene!

Das NMR-Experiment II

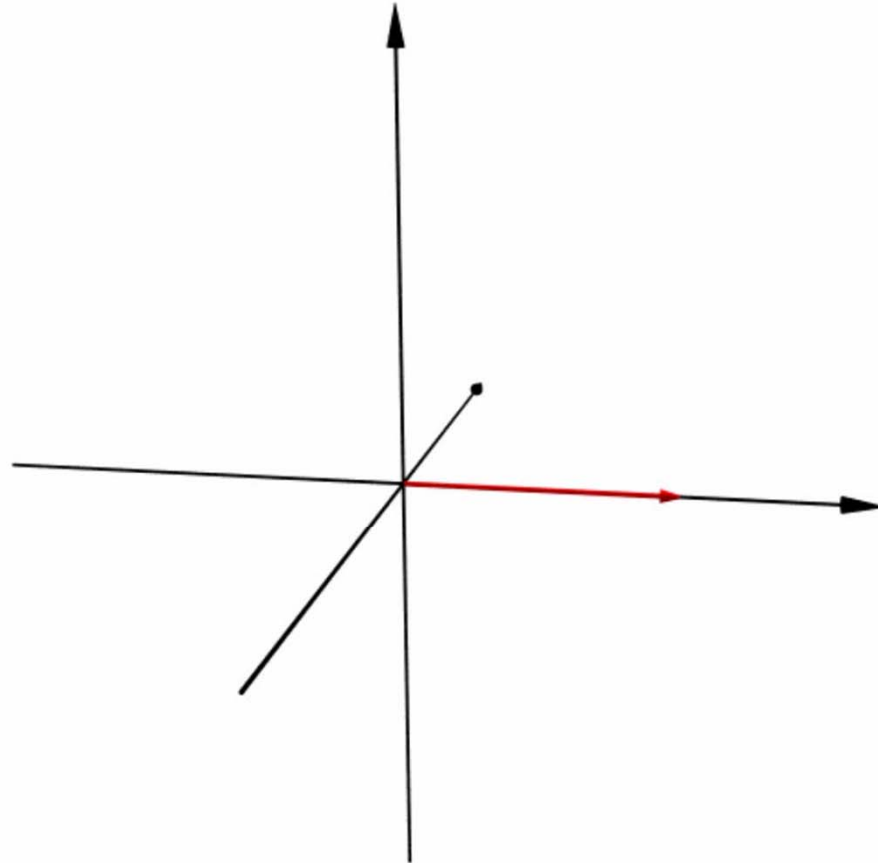


Die Magnetisierung rotiert in der xy-Ebene und induziert in der dort fixierten Messspule einen Strom, der das direkte Signal der NMR-Messung darstellt.

Das NMR-Experiment II

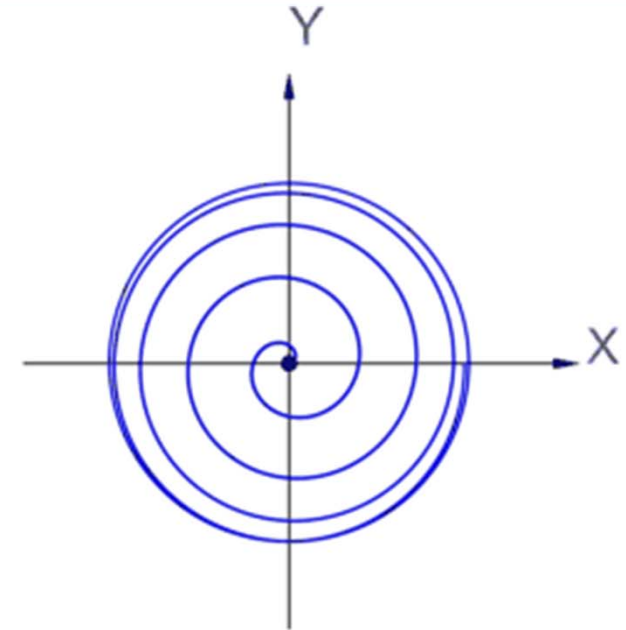
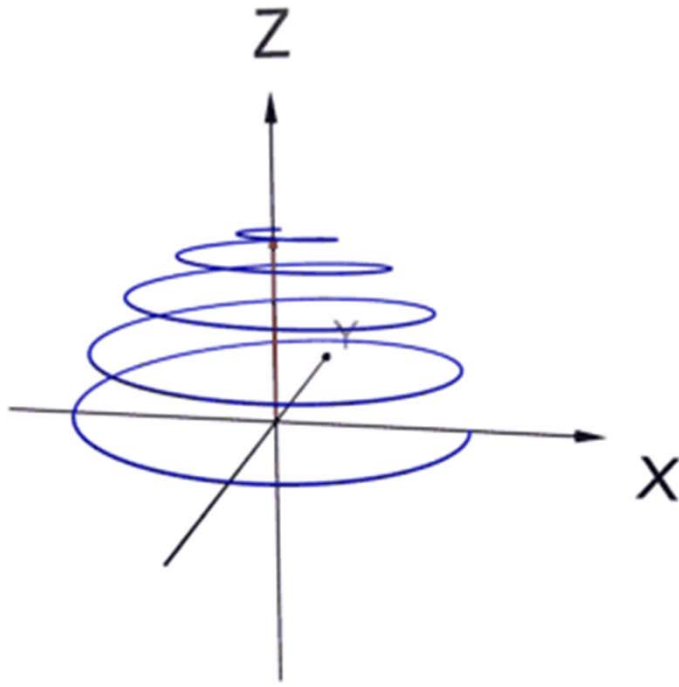


Longitudinale Relaxation



Sobald der Radiowellenpuls beendet ist, kehrt die transversale Magnetisierung langsam wieder auf die z-Achse zurück (longitudinale **Relaxation**). Ursache für diesen Prozess ist eine Reihe von inter- und intramolekularen Wechselwirkungen, deren Diskussion weit über den Inhalt dieser Veranstaltung hinaus geht. Die **longitudinale Relaxationszeit T_1** von Protonen liegt im Bereich von Sekunden. Bei C-Atomen reicht sie von Sekunden bis Minuten.

Longitudinale Relaxation



In der Aufsicht (rechts) ist deutlich zu erkennen, dass die Magnetisierung in der xy-Ebene infolge der longitudinalen Relaxation immer kleiner wird und schließlich im Gleichgewicht auf Null sinkt. Die Präzessionsbewegung des Magnetisierungsvektors bei gleichzeitigem Aufrichten nennt man **Nutation**.

Longitudinale Relaxation

Durch eine ganze Reihe von inter- und intramolekularen Wechselwirkungen, richtet sich die Magnetisierung M_{xy} , während sie rotiert, langsam wieder auf. Diesen Vorgang, der einer Kinetik 1. Ordnung folgt, nennt man longitudinale **Relaxation** und die zugehörige Zeitkonstante, nennt man longitudinale **Relaxationszeit** T_1 .

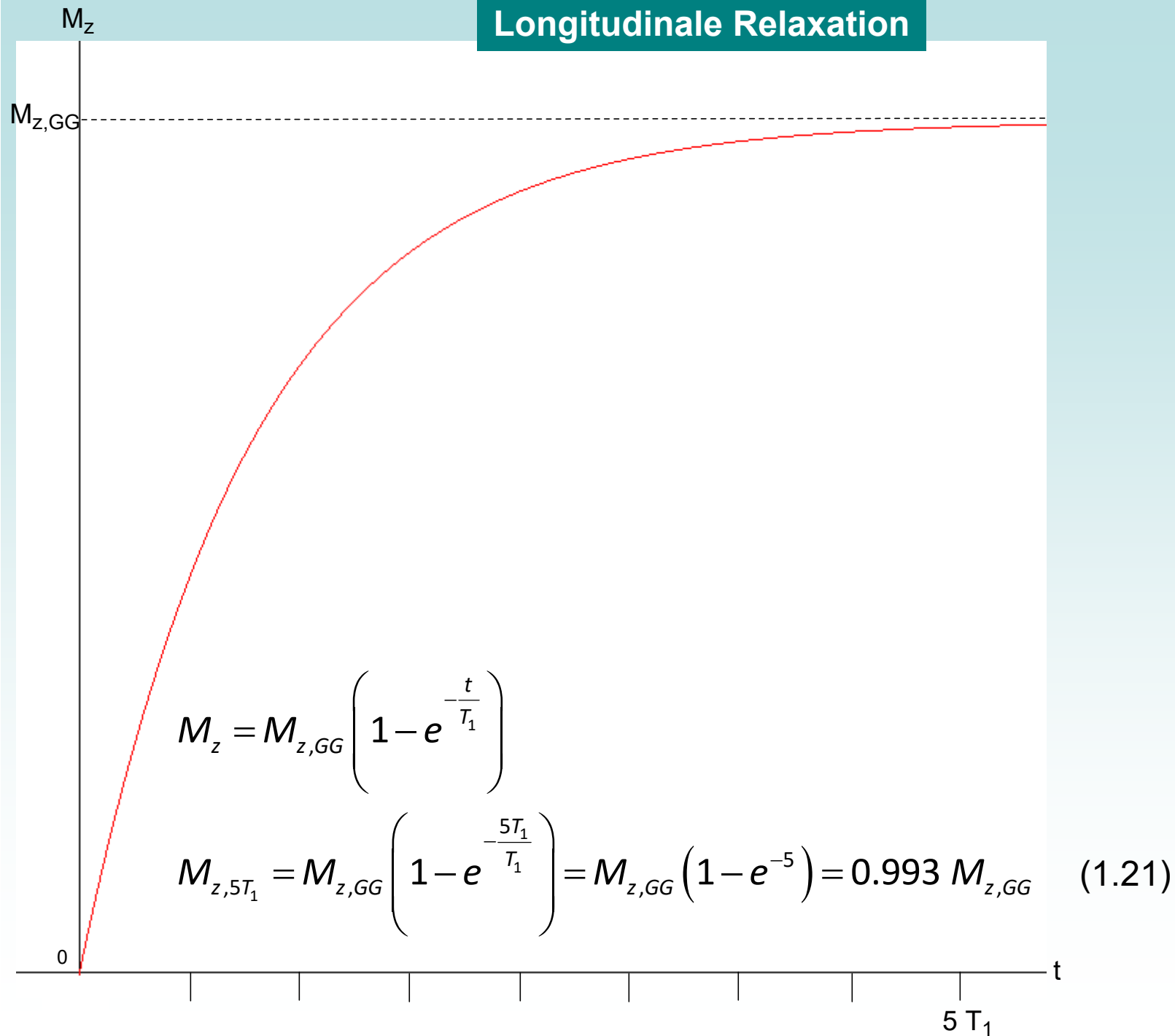
$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{1}{T_1}(M_z - M_{z,GG}) \quad (1.18)$$

M_z = z-Magnetisierung zum Zeitpunkt t im Ungleichgewicht (nach einem Puls)

$M_{z,GG}$ = z-Magnetisierung im Gleichgewicht (ohne Puls)

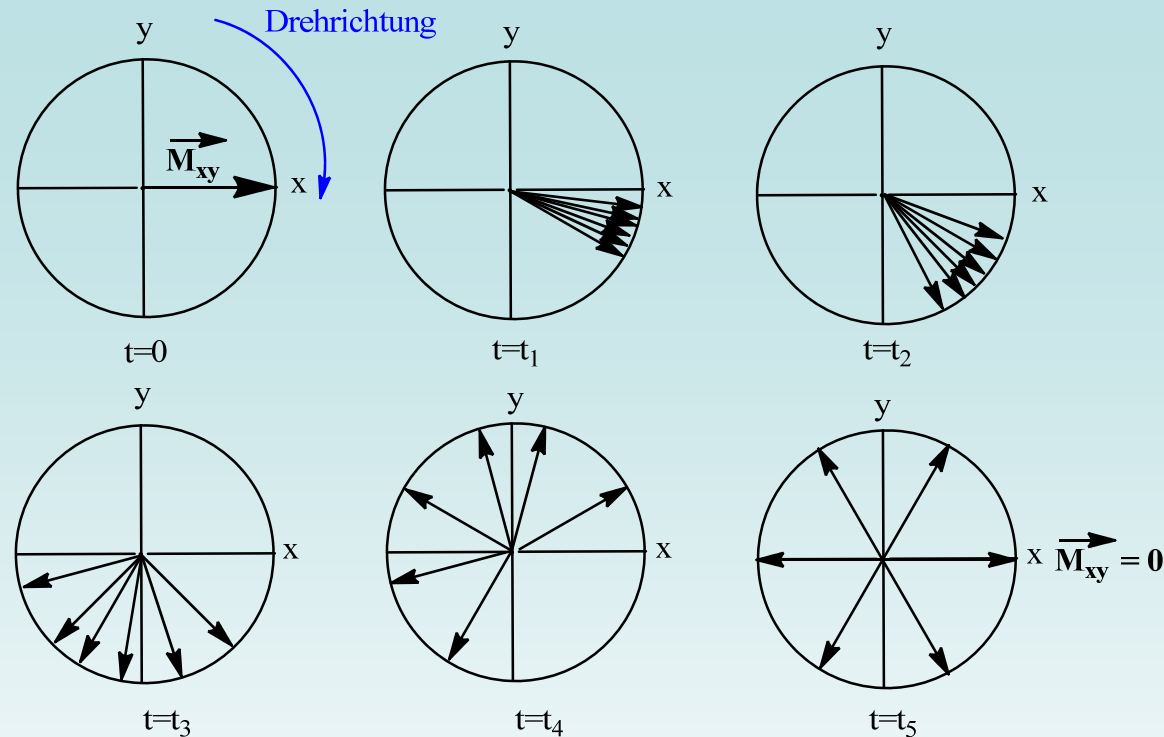
$$\begin{aligned} \frac{dM_z}{M_z - M_{z,GG}} &= -\frac{1}{T_1} dt \\ \Leftrightarrow \int \frac{dM_z}{M_z - M_{z,GG}} &= -\int \frac{1}{T_1} dt \\ \Leftrightarrow \ln(M_z - M_{z,GG}) &= -\frac{t}{T_1} + C \quad \text{Randbedingung: } t=0 \Rightarrow M_z = M_{z,0} \Rightarrow C = \ln(M_{z,0} - M_{z,GG}) \\ \Leftrightarrow \ln(M_z - M_{z,GG}) &= -\frac{t}{T_1} + \ln(M_{z,0} - M_{z,GG}) \\ \Leftrightarrow \ln\left(\frac{M_z - M_{z,GG}}{M_{z,0} - M_{z,GG}}\right) &= -\frac{t}{T_1} \\ \Leftrightarrow \frac{M_z - M_{z,GG}}{M_{z,0} - M_{z,GG}} &= e^{-\frac{t}{T_1}} \\ \Leftrightarrow M_z &= M_{z,GG} + (M_{z,0} - M_{z,GG})e^{-\frac{t}{T_1}} \end{aligned} \quad (1.19)$$

Longitudinale Relaxation

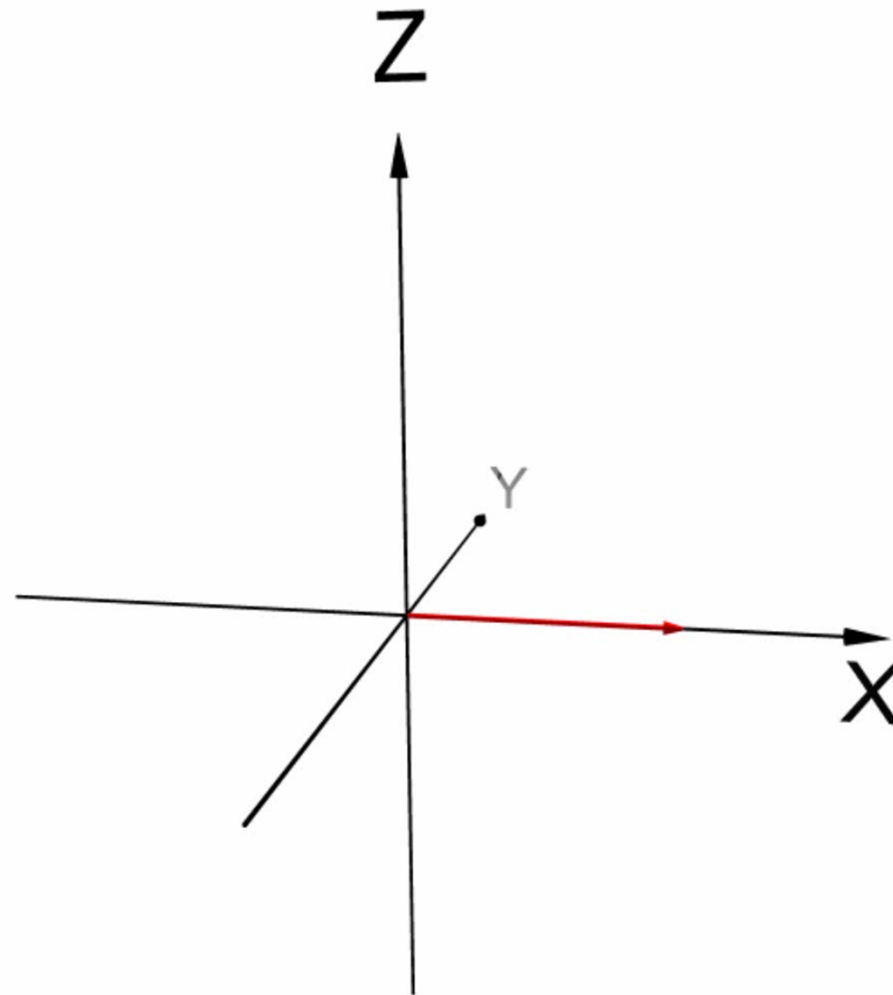


Transversale Relaxation

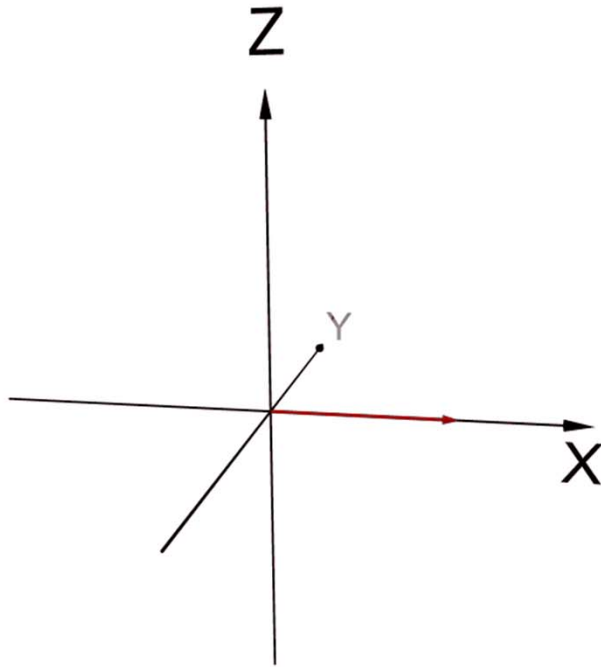
Blick auf die xy-Ebene



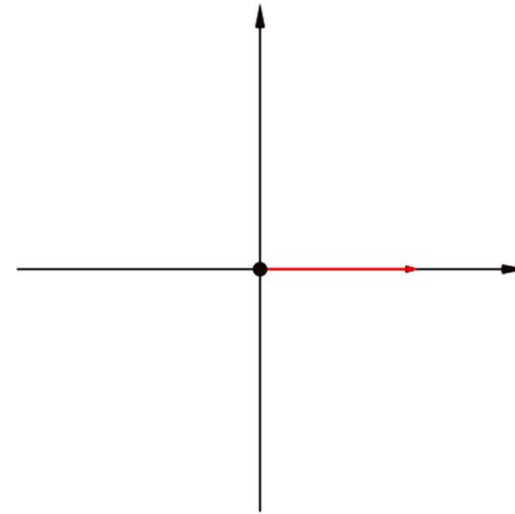
Die **transversale Relaxation** führt dazu, dass die Bündelung der einzelnen magnetischen Momente in der xy-Ebene (**Kohärenz**) langsam verloren geht. Ursache sind zum einen entropisch getriebene Vorgänge, und zum anderen die Tatsache, dass das Magnetfeld des NMR-Spektrometers nicht völlig homogen ist. Diese Inhomogenität führt dazu, dass die einzelnen Spins in Abhängigkeit von ihrer Position in der Probe mit leicht unterschiedlichen Larmorfrequenzen präzedieren (siehe auch Folie 20). Gleiches gilt dann auch für Ihre Anteile an der transversalen Magnetisierung. Diese fächert deshalb zunehmend in die einzelnen Teilmagnetisierungen auf, die sich letztlich ($t=t_5$) gegenseitig auslöschen.



Die transversale Relaxationszeit T_2 liegt im Bereich von Sekunden. Wie die longitudinale Relaxation wird T_2 bestimmt durch die molekulare Bewegung um den relaxierenden Atomkern. Diese ist um jeden Atomkern individuell. Dipolare Wechselwirkungen führen dann zu lokal schwankenden Magnetfeldern, was letztlich für die Einzelspins zu leicht variierenden Larmorfrequenzen führt. Hinzu kommt ein über den Messbereich der Probe nicht völlig homogenes Magnetfeld, was ebenfalls zu Verlust der Kohärenz in der Transversalebene führt.



Seitenansicht



Aufsicht entlang der z-Achse

Die transversale Relaxationszeit T_2 beschreibt den Verlust der kohärenten Magnetisierung in der Transversalebene. Dieser Verlust entsteht durch 2 parallel ablaufende Prozesse:

1. Das Auffächern der kohärenten Magnetisierung in der Transversalebene.
2. Die Aufrichtung der kohärenten Magnetisierung aus der Transversalebene.

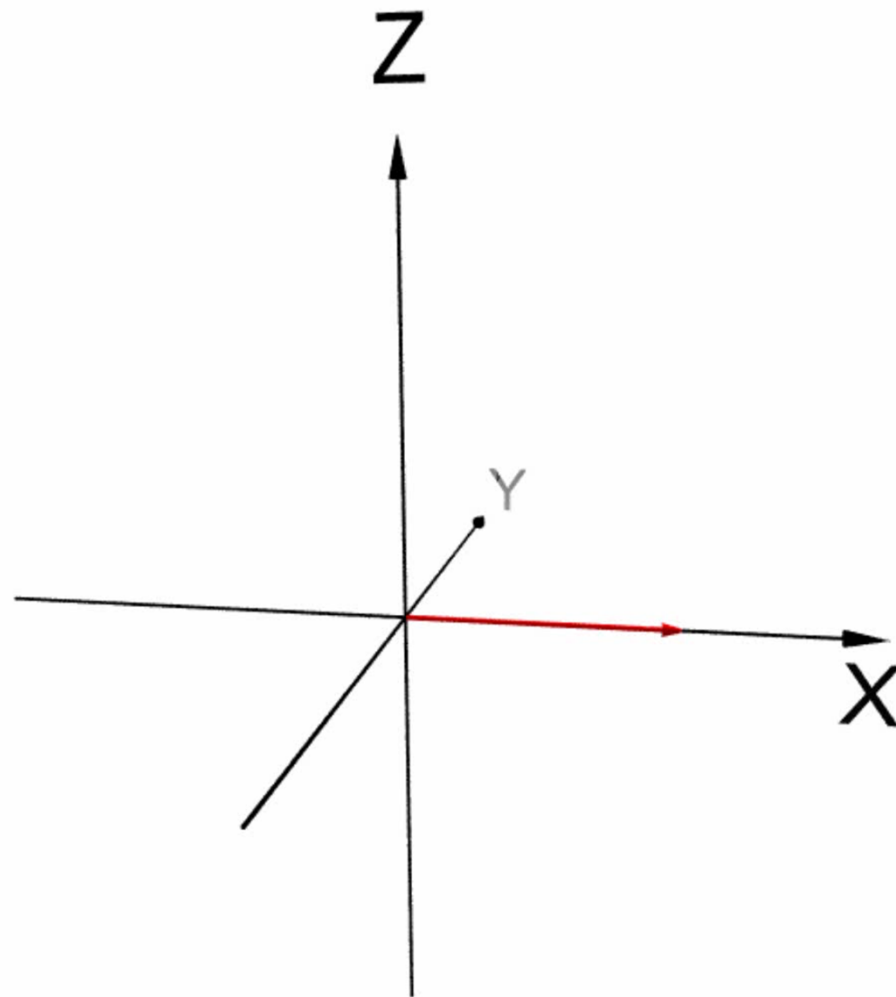
T_2 beschreibt also nicht allein das Auffächern der Magnetisierung!!

Der Abbau der kohärenten Magnetisierung in der Transversalebene erfolgt nach einer Kinetik

1.Ordnung:

$$\frac{dM_{xy}}{dt} = -\frac{M_{xy}}{T_2} \Rightarrow M_{xy} = M_{xy,0} e^{-\frac{t}{T_2}}$$

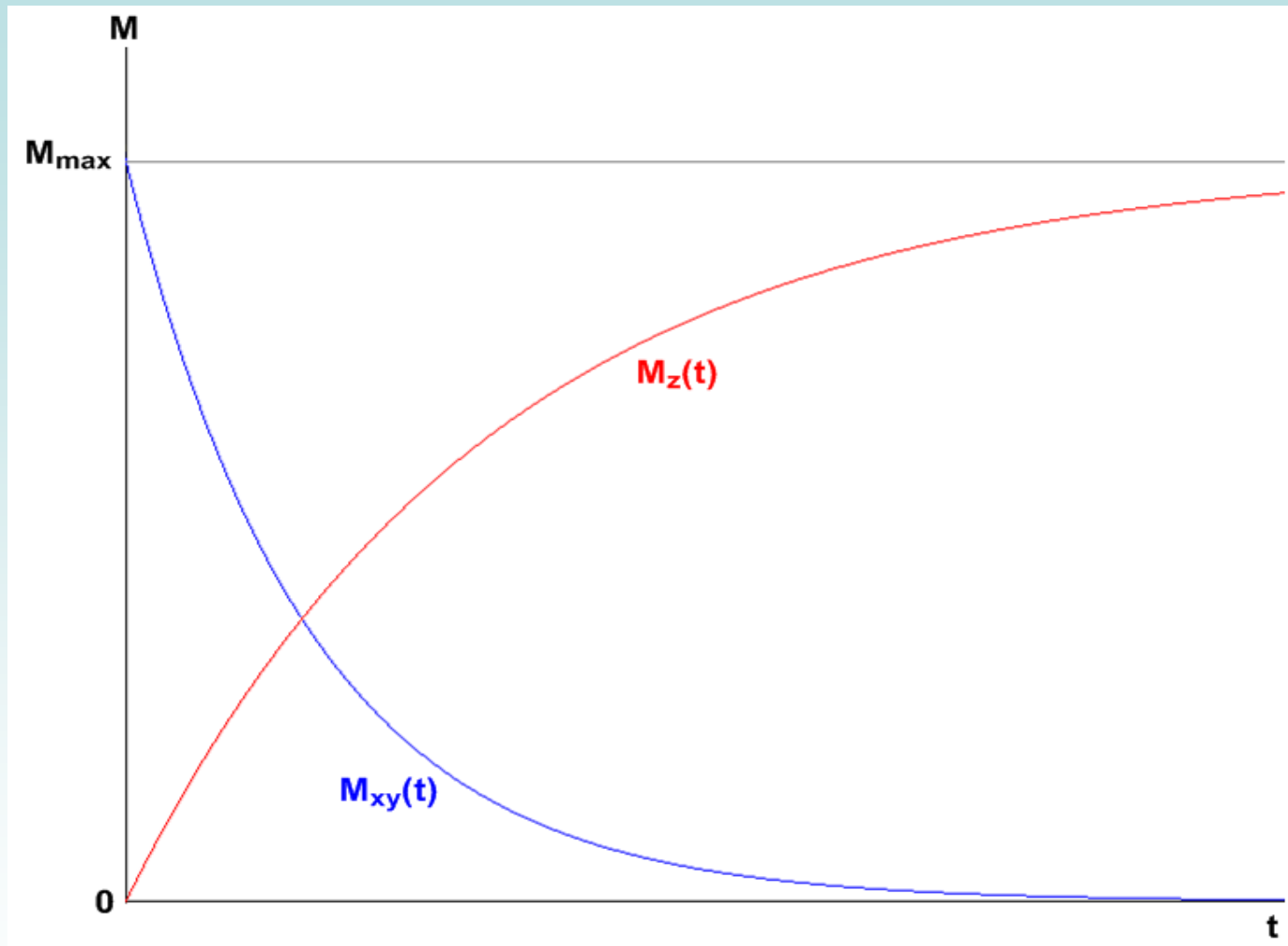
T_2 ist eine Halbwertszeit und ihr Kehrwert die Geschwindigkeitskonstante des Abbaus der kohärenten Magnetisierung in der xy-Ebene.



Generell gilt: $T_2 \leq T_1$ Grund: Ist das System vollständig longitudinal relaxiert, gibt es keine transversale Magnetisierung mehr. Für kleine Moleküle in niedrig viskoser Lösung gilt aber $T_1 \approx T_2$.

Folgerung: **Die transversale Relaxationszeit beschreibt die Abnahme der Amplitude des FID!**

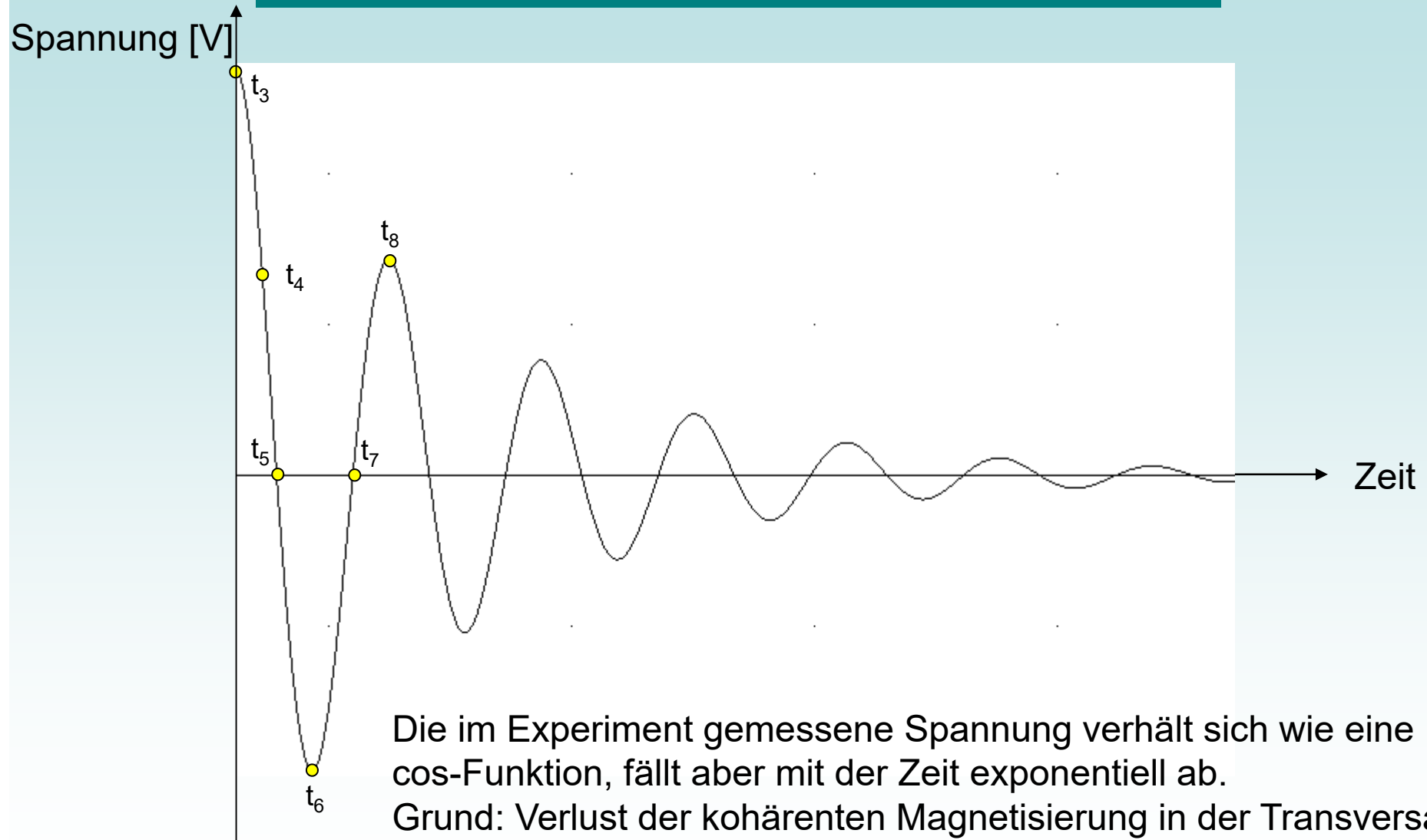
Transversale und longitudinale Relaxation



Vergleich von longitudinaler und transversaler Relaxation. Da $T_1 \geq T_2$ sinkt die kohärente Magnetisierung $M_{xy}(t)$ auf Null bevor die longitudinale Magnetisierung $M_z(t)$ ihr Maximum im Gleichgewicht wieder erreicht.

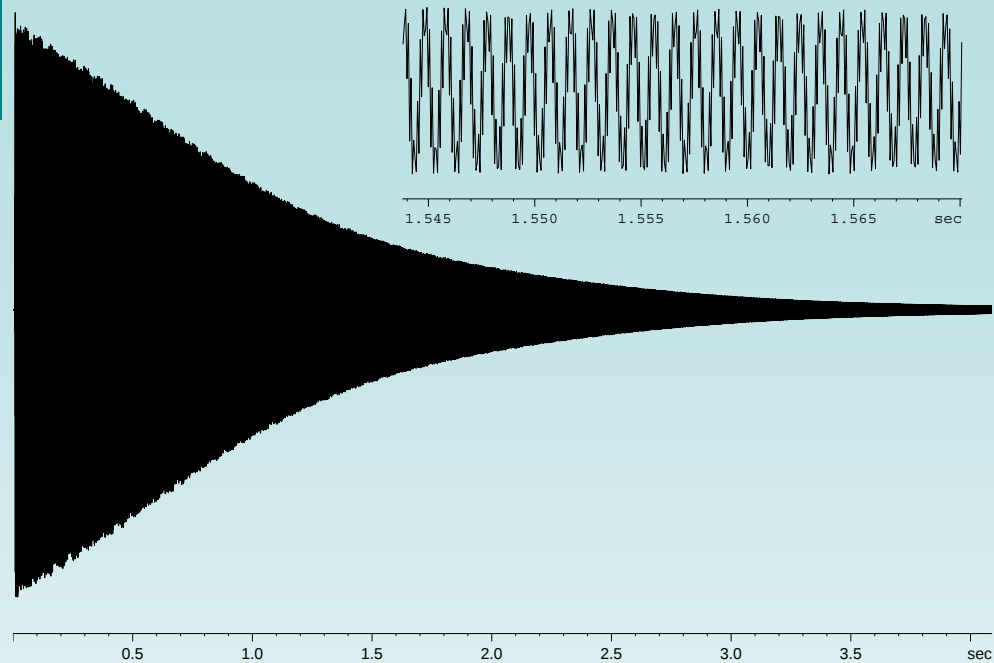
Der reale zeitliche Verlauf der Spannung in der Spule

Der FID (Free Induction Decay)



Die im Experiment gemessene Spannung verhält sich wie eine cos-Funktion, fällt aber mit der Zeit exponentiell ab.
Grund: Verlust der kohärenten Magnetisierung in der Transversal-Ebene infolge longitudinaler und transversaler Relaxation.

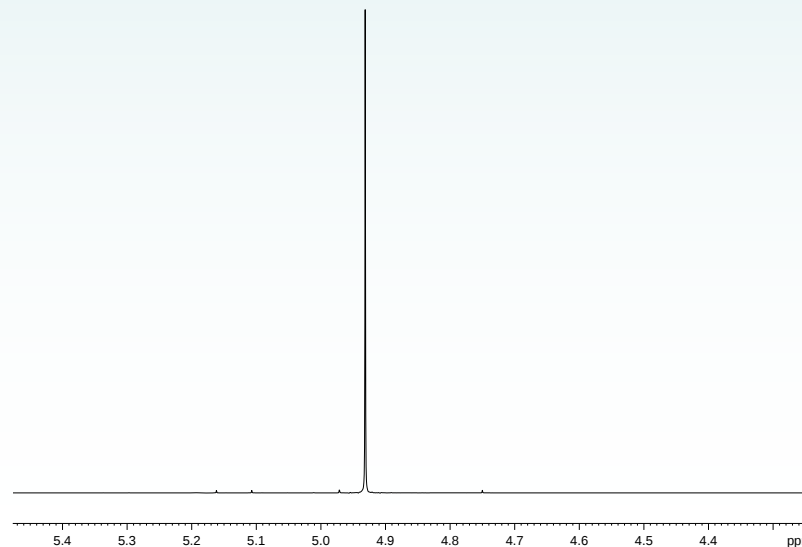
Umwandlung des FID in ein NMR-Spektrum



Zeitdomäne

Fouriertransformation

Beispiel:
 ^1H -Spektrum von CH_2Br_2



Frequenzdomäne

Rezeptivität D

Um die Größe der in der Spule induzierten Spannung für unterschiedliche Atomkerne zu vergleichen, wurde die **Rezeptivität D** (Empfindlichkeit) als Kennzahl eingeführt. Je höher die Rezeptivität eines Atomkerns ist, desto leichter sind seine Signale mittels NMR-Spektroskopie zu detektieren.

Die Rezeptivität ist bei fester Temperatur und festem $\vec{B}_0$ von der Größe der Magnetisierung $\vec{M}_z$ (Gleichung 1.16), der Larmor-Frequenz (Gleichung 1.12) (je höher desto größer die Spannung) und der Anzahl der Spins im Messbereich abhängig. Letztere hängt von der **natürlichen Häufigkeit** χ einer Spinsorte ab, die wie folgt definiert ist:

$$\chi = \frac{N_a}{N_g} \quad (1.24)$$

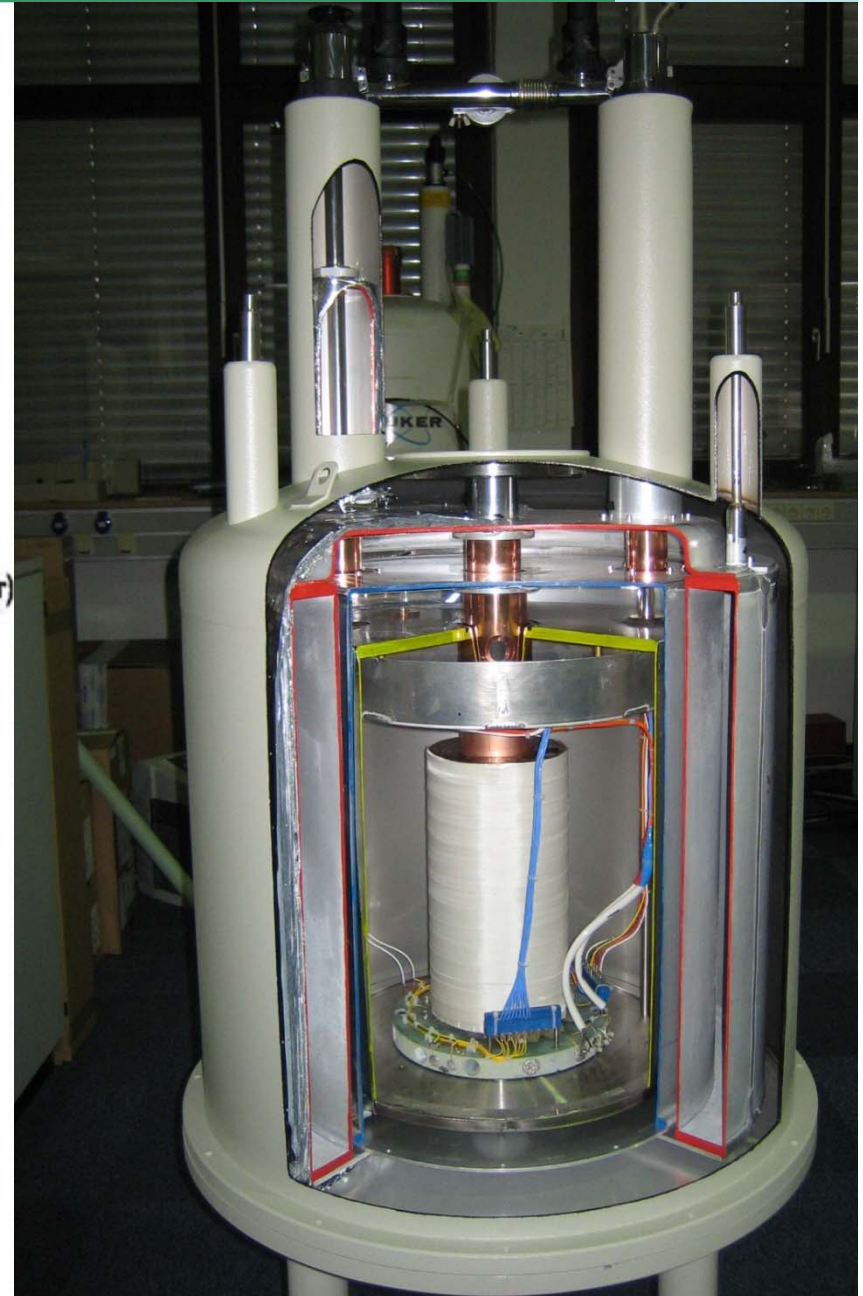
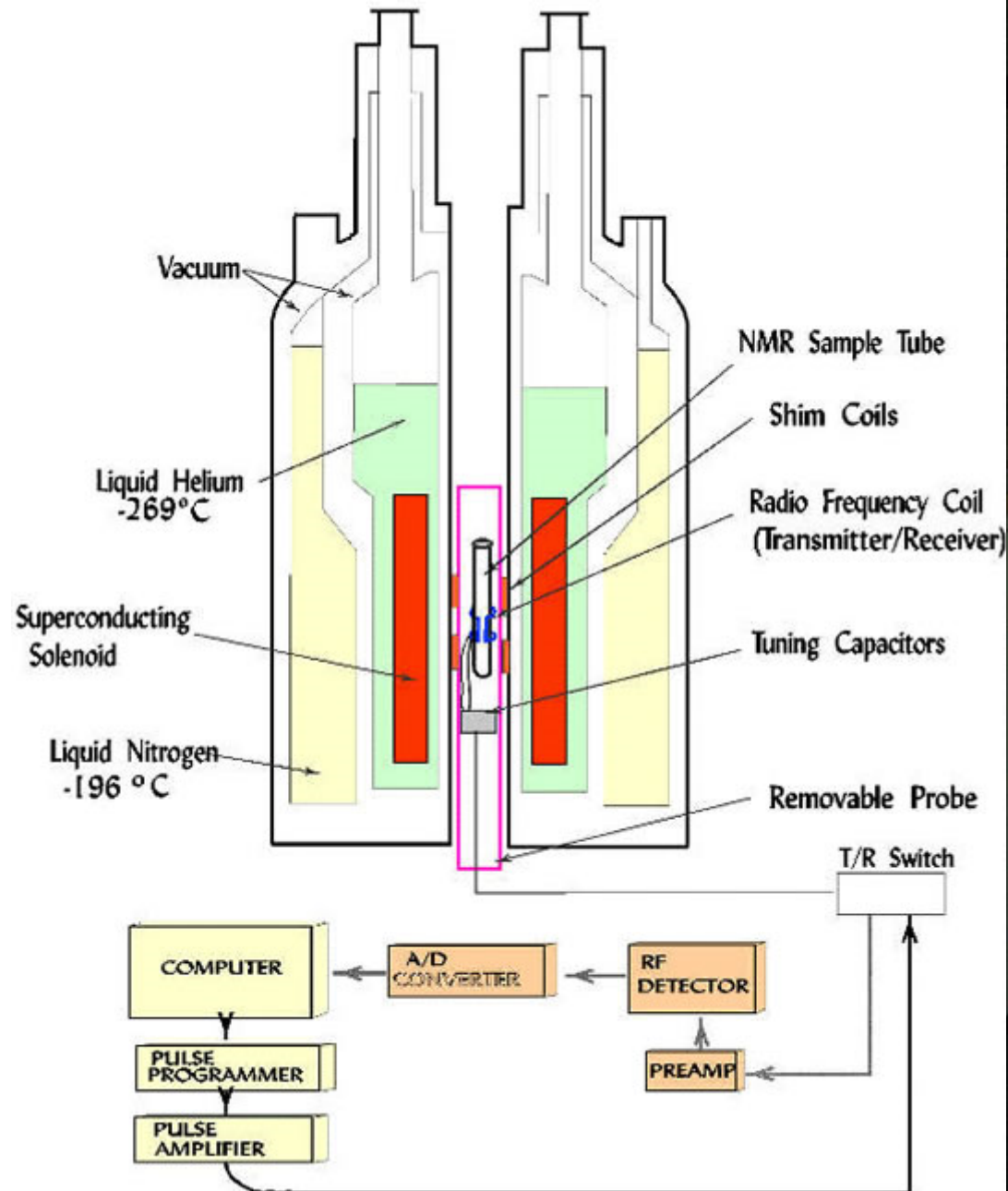
Fasst man die Faktoren zusammen, die Einfluss auf die Größe der Spannung in der Detektorspule haben so ergibt sich zwanglos die folgende Definition für die Rezeptivität:

$$D = \chi \gamma^3 s(s+1) \quad (1.25)$$

Beispiel: Wie hoch ist die Empfindlichkeit von ^1H im Vergleich zu ^{13}C ?

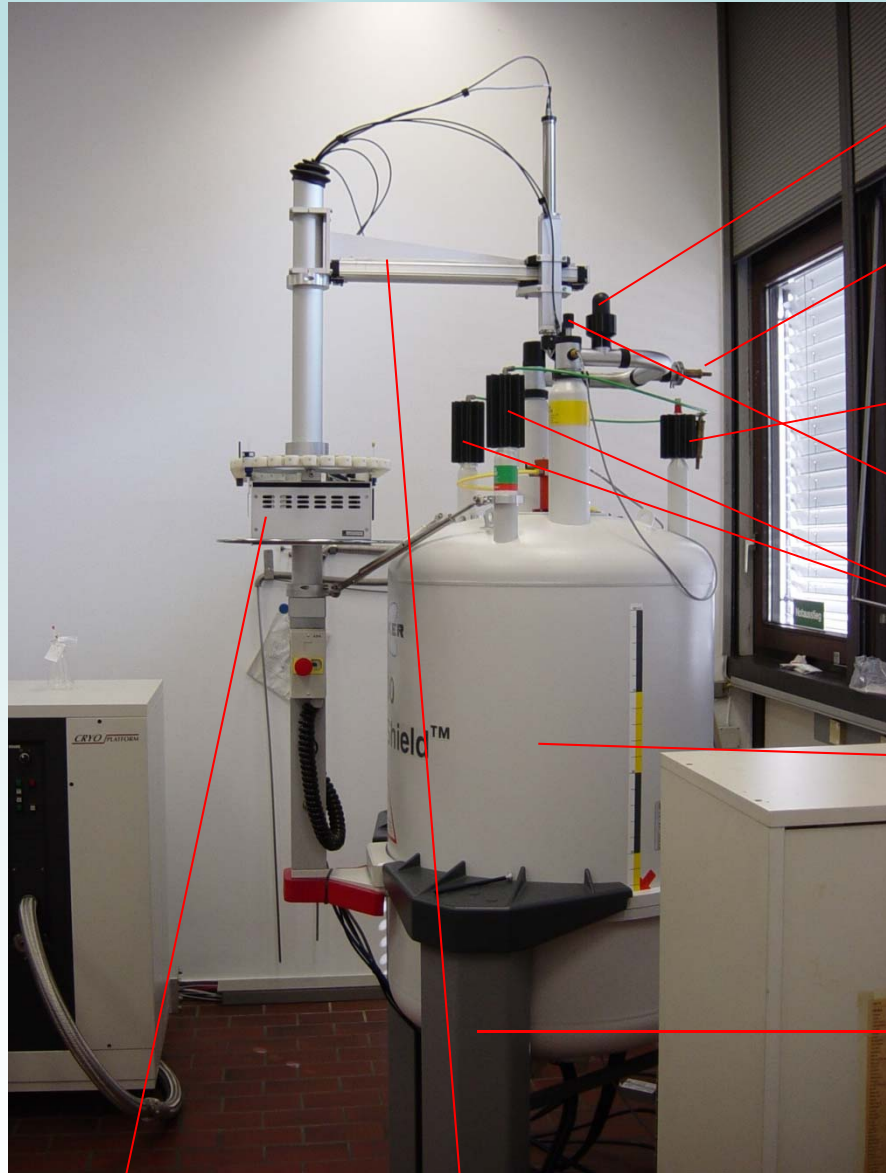
$$\frac{D_H}{D_C} = \frac{0.999885 \left(26.7522 \cdot 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1} \right)^3 \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right)}{0.0107 \left(6.7283 \cdot 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1} \right)^3 \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right)} = \frac{1.435786364 \cdot 10^{25} \text{ rad}^3 \text{ T}^{-3} \text{ s}^{-3}}{2.444337009 \cdot 10^{21} \text{ rad}^3 \text{ T}^{-3} \text{ s}^{-3}} = 5874$$

Schematischer Aufbau eines NMR-Spektrometers



Das Spektrometer

Seitenansicht



Überdruckventil für Quench

Überdruckventil He-Tank

Überdruckventil N₂-Tank

Füllstutzen für fl. He

Füllstutzen für fl. N₂

Dewar bestehend aus N₂-Außentank
und He-Innentank

Luftgefederte Standbeine

Probenwechsler

Greifarm des Probenwechslers

Das Spektrometer



Zugang für Laden bzw. Entladen des Magneten

Shimrohr, Probenzuführung

Not-Aus Probenwechsler

Das Spektrometer

Unterseite

Steuerungskabel für das Shimsystem

Shimrohr

Verbindungen zum Vorverstärker

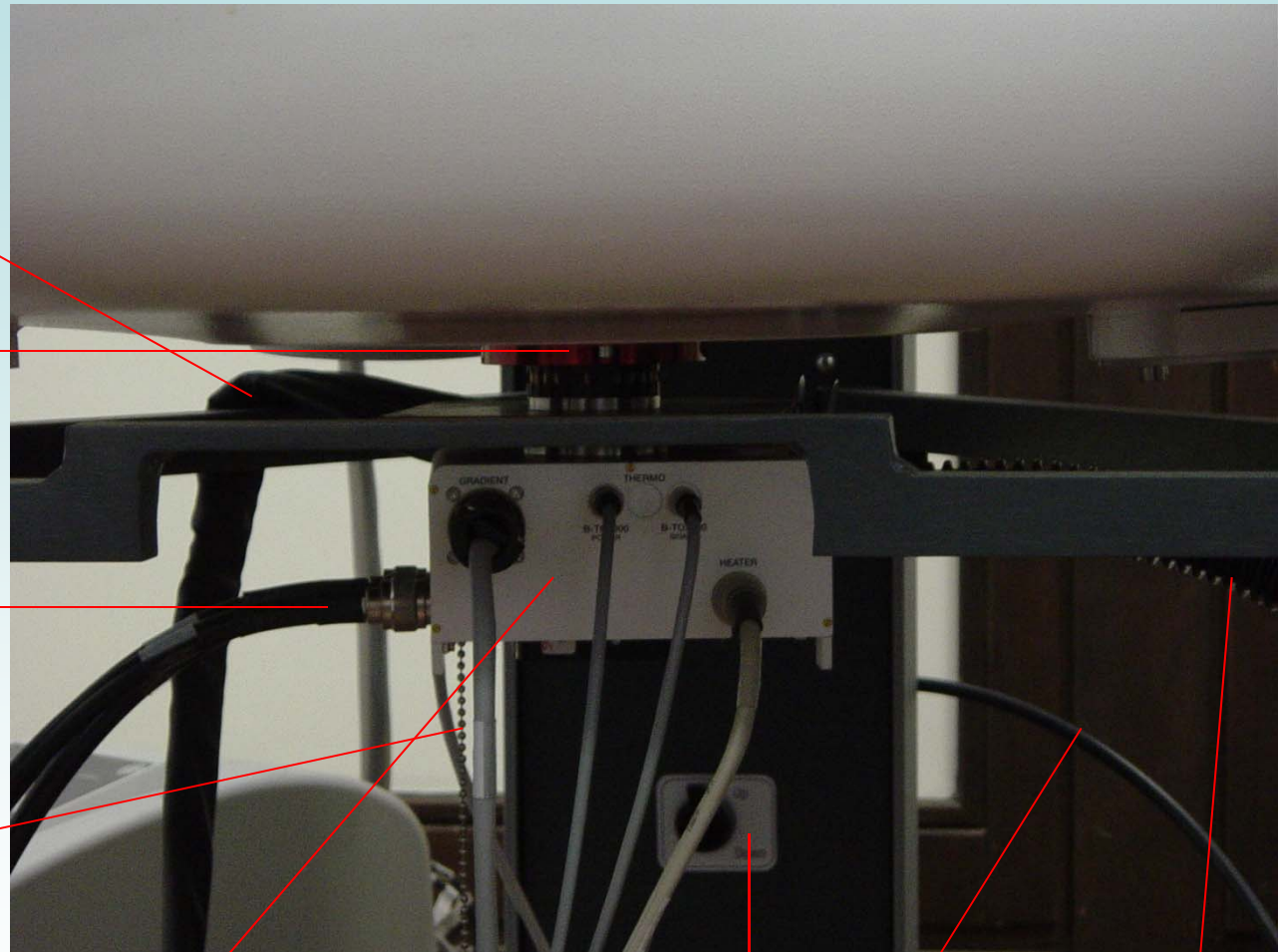
Kette mit Schraubenschlüssel zur Montage des Messkopfs

Messkopf mit Anschlüssen

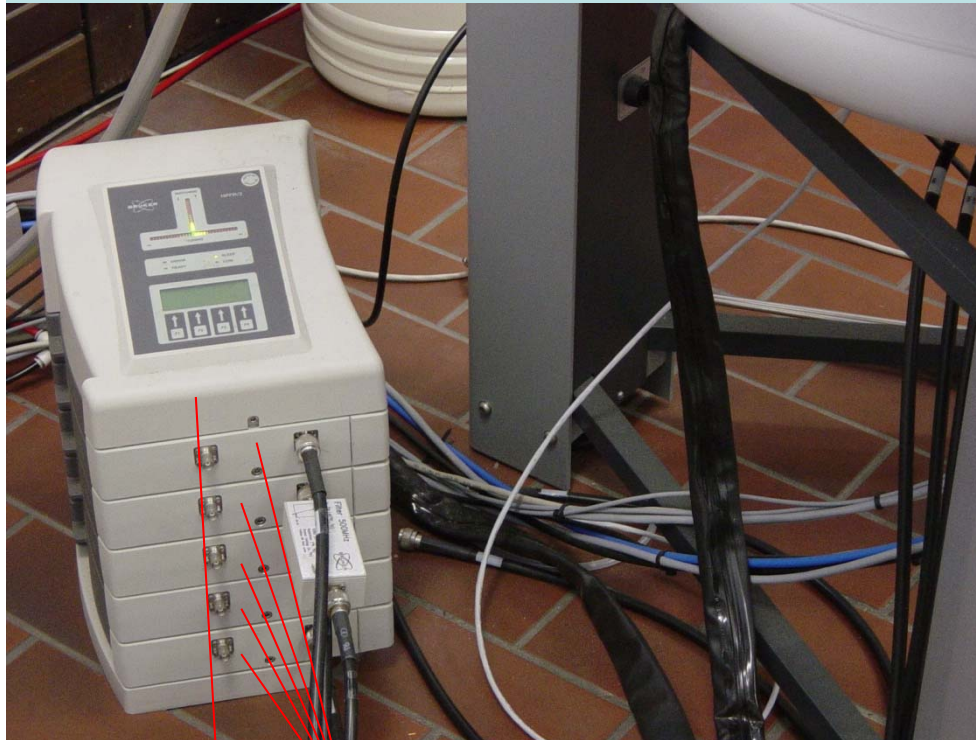
Zuführung N₂
zum Gerät

Federungskontrolle

Zuführung N₂ in
den Messkopf 3



Vorverstärker, Konsole und Arbeitsplatz



Module für verschiedene
Frequenzbereiche

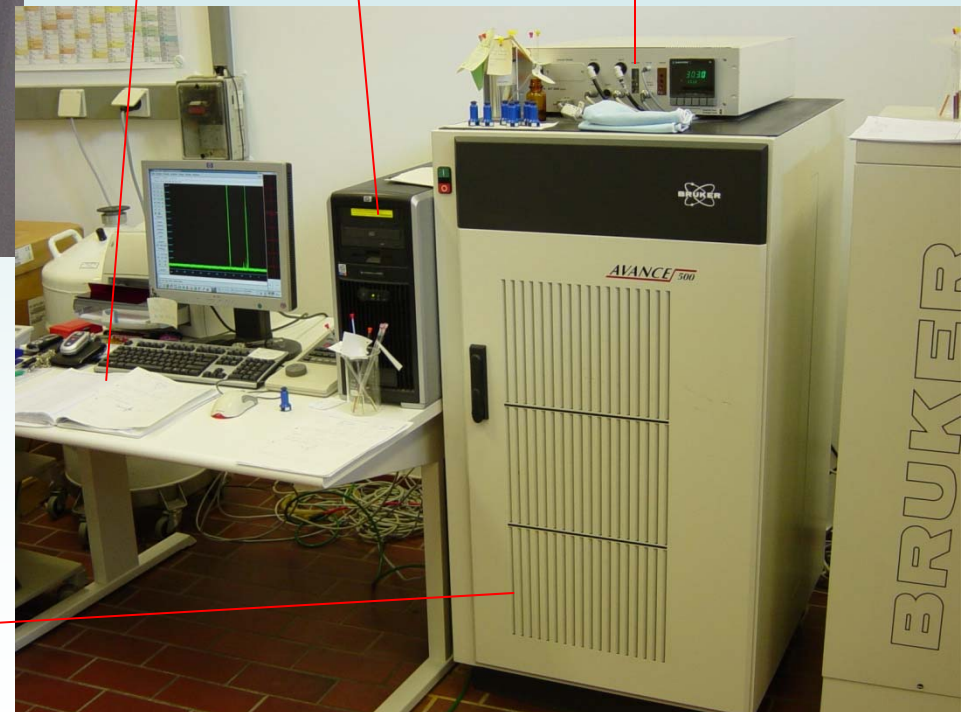
HPPR = High Performance Preamplifier
(Vorverstärker)

Konsole

Arbeitsplatz des Operators

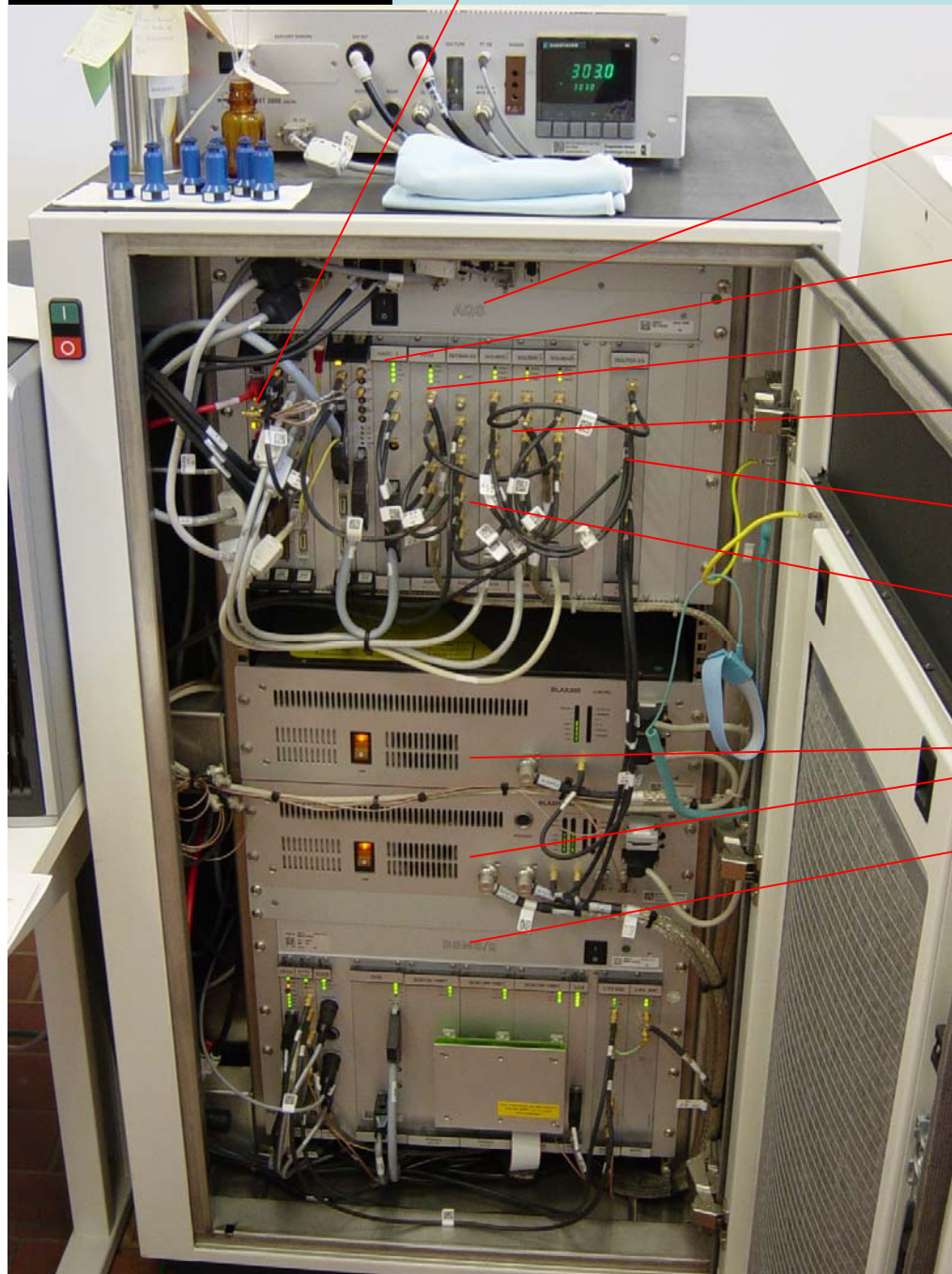
Host Computer

VTU =
Variable Temperature Unit



Die Konsole

CCU: Steuert die Interaktion von Host, AQS und BSMS



AQS = Aquisition Control System
Hauptrechner für Datenaufnahme und Datenverarbeitung.

ADC = Analog Digital Converter

RX = Receiver (Empfänger)

SGU = Signal Generating Unit
Erzeugt das Rf-Signal

Router: Verbindet die SGU mit den Verstärkern

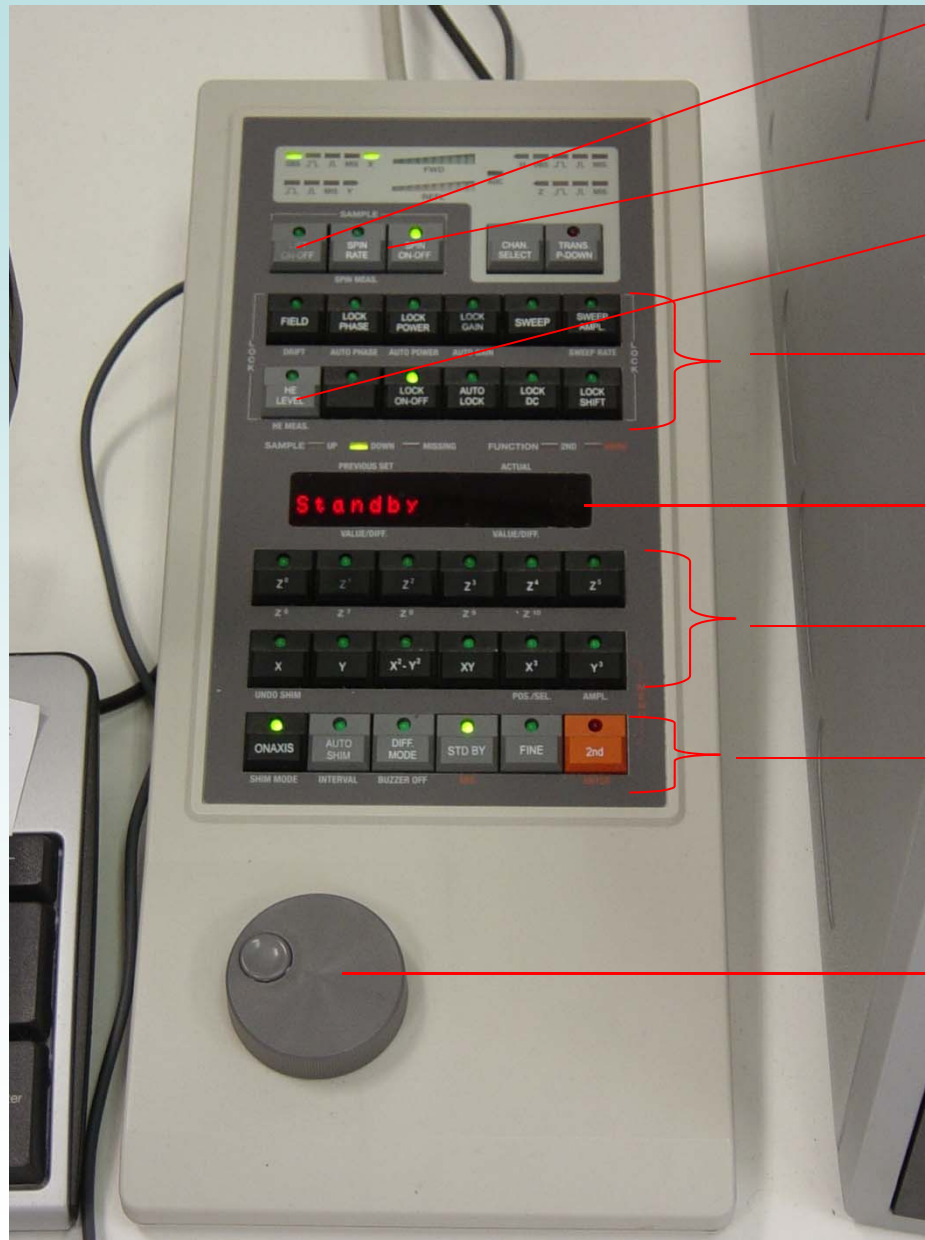
Referenzboard erzeugt die Messfrequenzen

Verstärker

BSMS =

Bruker Smart Magnet System
Rechner mit Sender und Empfänger für Deuterium, der die Homogenität des Magnetfelds kontrolliert.

Kontrolle der Homogenität des Magnetfeldes mit dem BSMS-Keyboard



Heben u. Senken des Röhrchens

Kontrolle der Probenrotation

Kontrolle des He-Standes im Dewar

Lock = D-NMR zur Kontrolle der Homogenität des Magnetfeldes

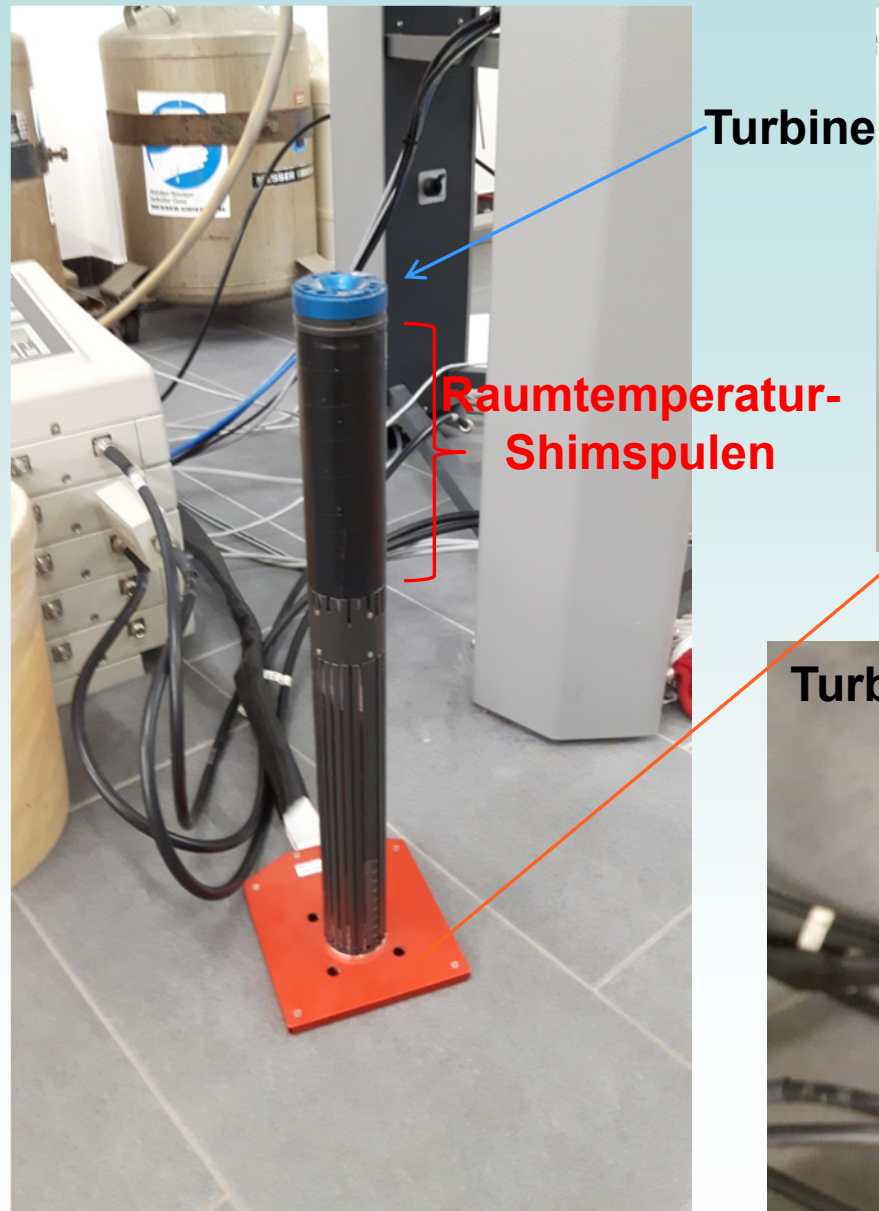
Anzeige

Shimkontrolle

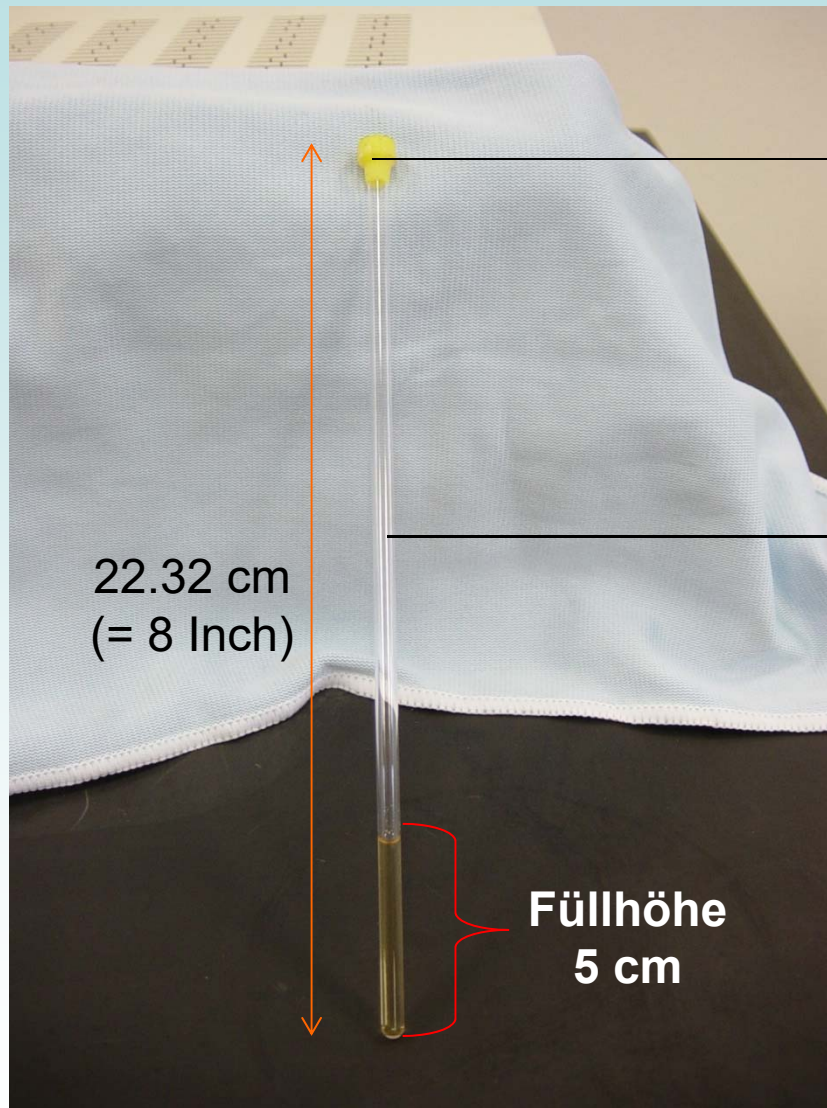
Sondertasten

Kontrollrad mit dem sich z.B. die Homogenität des Magnetfeldes von Hand korrigieren lässt.

Shimspulen und Turbine



Das NMR-Röhrchen



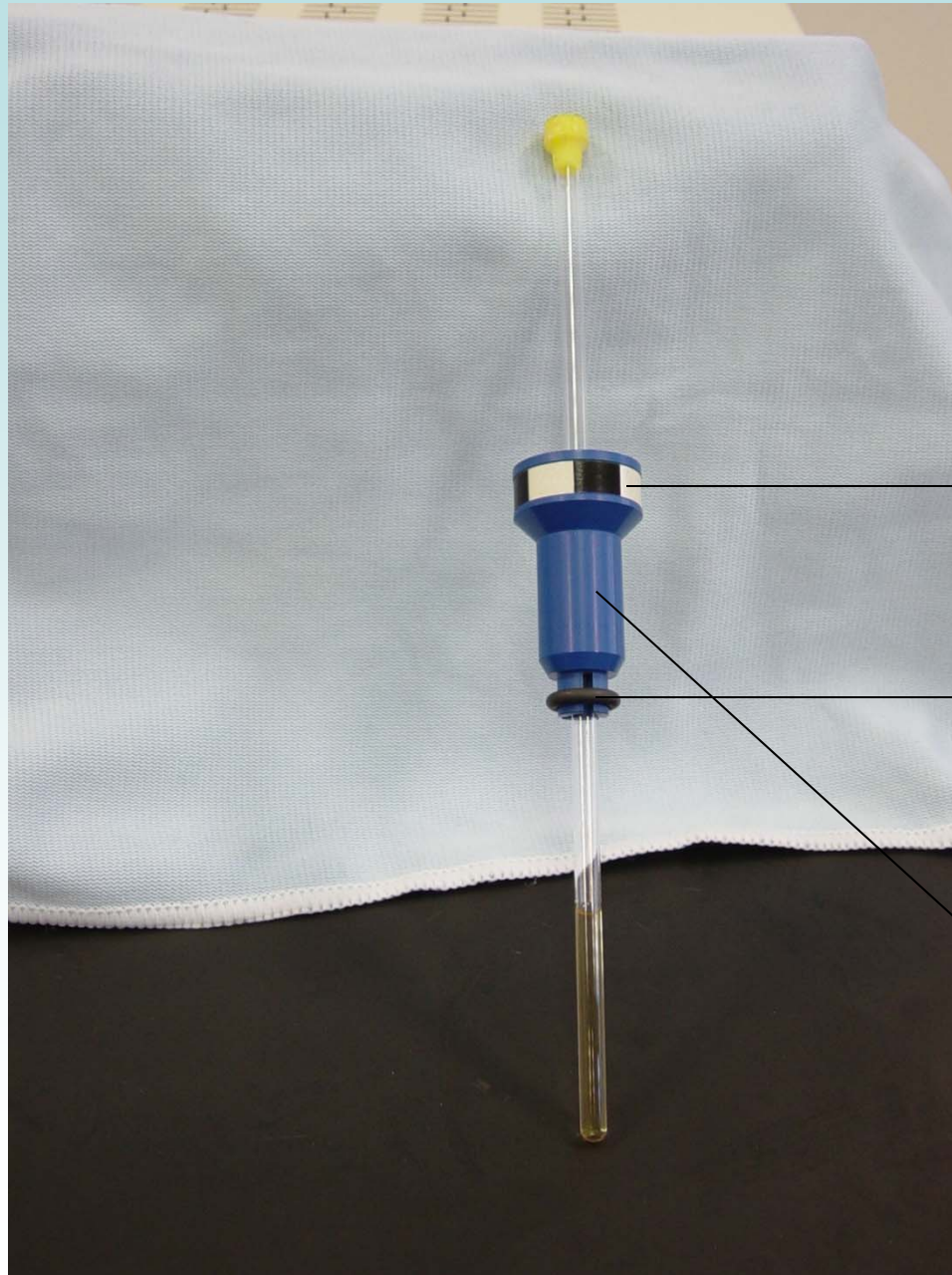
Kunststoffverschlusskappe aus PP

Röhrchen aus Borosilicatglas

Probenvorbereitung:

NMR-Leitfaden → NMR-Webseite

Das NMR-Röhrchen



Schwarz/Weiß-Markierung für die Kontrolle der Rotationsfrequenz des Röhrchens im Magnetfeld

Klemmring: Verhindert, dass das Röhrchen aus dem Spinner rutscht

Spinner: Lässt das Röhrchen im N_2 -Gegenstrom im Magnetfeld schweben.

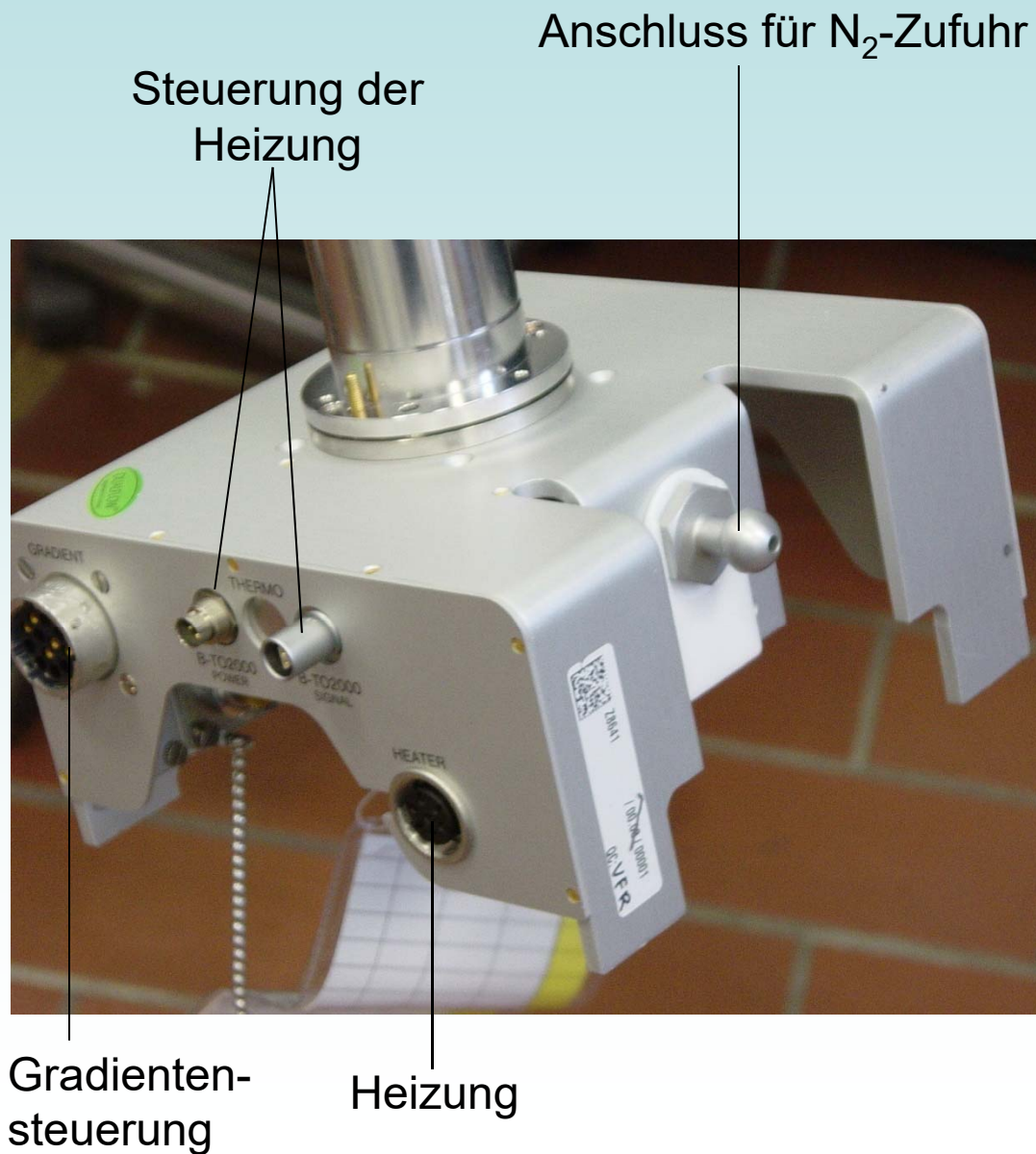
Der Messkopf



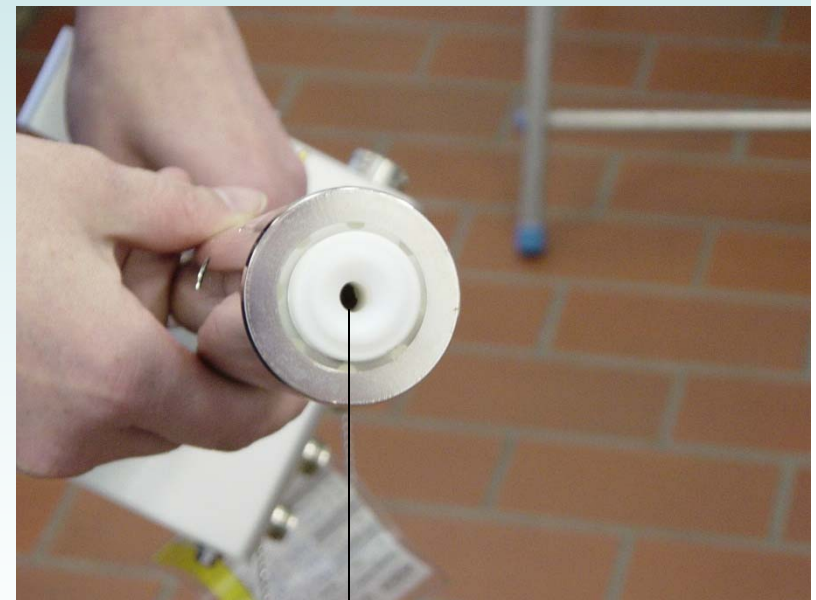
Einschubhülle aus Aluminium

Verbindungen zum Vorverstärker

Der Messkopf

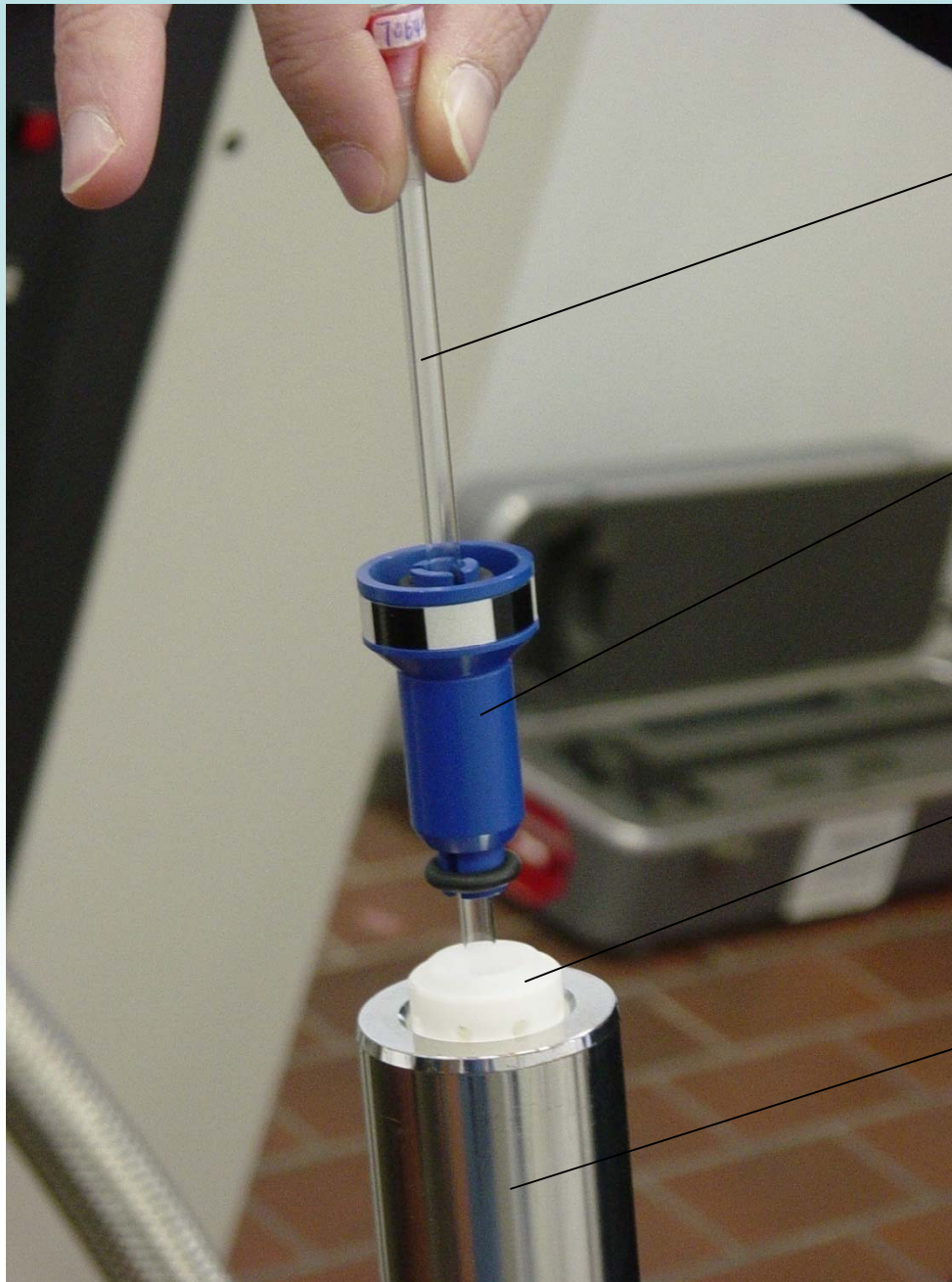


Aufsicht



Einlass für das NMR-Röhrchen

Der Messkopf



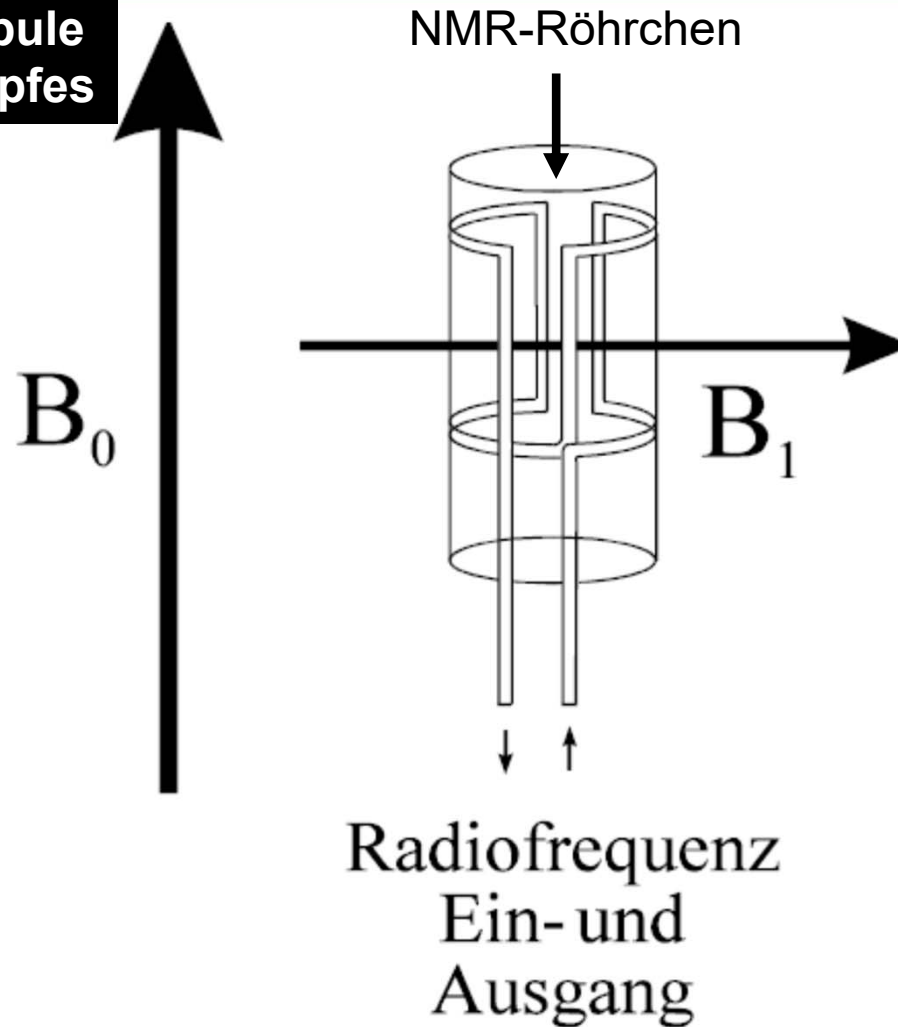
NMR-Röhrchen

Spinner

Oberseite des Meßkopfs

Bereich in dem die Spule
(nicht sichtbar) eingebaut
ist.

Die Radiofrequenz-Spule Das Herz des Messkopfes



Radiofrequenz-Spule zum Senden und Empfangen. Die Spulenart wird "Helmholtz-Spule" genannt und umfängt das senkrecht in ihr steckende Probenröhrchen. Ihre besondere Geometrie erlaubt es, das Radiofrequenzfeld B_1 senkrecht zur Achse des Probenröhrchens anzulegen.

Heliumversorgung des Magneten

Das Befüllen des Gerätes dauert je nach Stand des Heliums zwischen 20 und 40 Minuten.

Rückführung von verdampftem Helium

Heber

Ballon zum Erzeugen von leichtem Überdruck (ca. 0.1 bar)

100 l Dewar-Tank mit flüssigem Helium



Aktueller Stand der Technik

Aktuelle Spitzengeräte arbeiten bei 900 bis 1000 MHz.

Das erste 1000 MHz-Gerät wurde 2009 in Lyon (Frankreich) in Betrieb genommen. Es hat eine Magnetfeldstärke von 23.5 Tesla, was dem 470000-fachen Erdmagnetfeld entspricht. Der Draht, aus dem die Spule (Nb_3Sn -Legierung) des Cryomagneten gewunden wurde, hat eine Länge von 150 km. Wird der Magnet geladen, so lastet auf der Spule ein Druck von 2000 bar.



Die chemische Verschiebung

Die Absorptionsfrequenz der einzelnen Atomkerne ist auf den ersten Blick nur abhängig vom magnetogyrischen Verhältnis γ und der Stärke des Magnetfeldes.

$$\nu_0 = \frac{\gamma \cdot |\vec{B}_0|}{2\pi} \quad (1.26)$$

Die Atome sind aber von einer Elektronenhülle umgeben. In dieser wird durch das Magnetfeld $\vec{B}_0$ ein Strom induziert, dessen Magnetfeld $\vec{B}_0$ in der Regel entgegengerichtet ist und dieses abschwächt.

Es resultiert am Ort eines jeden Atomkerns ein sogenanntes effektives Magnetfeld $\vec{B}_{\text{eff}}$:

$$\vec{B}_{\text{eff}} = (1 - \sigma) \vec{B}_0 \quad (1.27)$$

σ ist die **Abschirmungskonstante**, deren Größe im Bereich von 10^{-5} liegt.

Da jeder Kern in einer chemischen Verbindung eine spezifische Elektronendichteverteilung hat, wirkt auf jeden Kern auch ein spezifisches $\vec{B}_{\text{eff}}$.

$\Rightarrow$ Jeder Atomkern hat in chemischen Verbindungen in Abhängigkeit von der Elektronenverteilung um den Kern seine eigene Larmor-Frequenz.

$$\nu = \frac{\gamma \cdot |\vec{B}_{\text{eff}}|}{2\pi} = \frac{\gamma \cdot (1 - \sigma) |\vec{B}_0|}{2\pi} \quad (1.28)$$

Die chemische Verschiebung

Die Larmor-Frequenz einer Atomkernsorte ist bei praktischen Messungen nur bedingt brauchbar, weil die Vergleichbarkeit der Messergebnisse (z.B. von unterschiedlichen NMR-Spektrometern) nicht gewährleistet werden kann. Das zeigt das folgende Beispiel:

Die Protonen von CHCl_3 haben in einem NMR-Spektrometer mit einem Magnetfeld von $B_0=11.746 \text{ T}$ eine Larmor-Frequenz von **500.11 MHz**.

Ein baugleiches(!) NMR-Gerät derselben Firma hat einen Magneten, der ein Feld von $B_0=11.711 \text{ T}$ erzeugt. Jetzt absorbieren die Protonen eine Frequenz von **498.64 MHz**.

⇒ Die mit beiden NMR-Geräten erzielten Messergebnisse sind so nicht vergleichbar.

Lösung des Problems:

Definition einer Messgröße die nicht auf Absolutwerten beruht, sondern die Messwerte relativ zu einer Referenz angibt.

Diese Messgröße ist die so genannte **Chemische Verschiebung**.

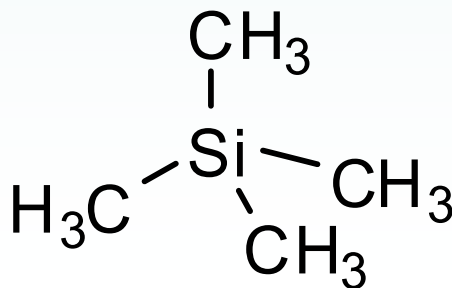
Die chemische Verschiebung δ

$$\delta = \frac{\nu_k - \nu_{\text{ref}}}{\nu_{\text{ref}}} \quad (\text{IUPAC 2001})$$

ν_k = Larmorfrequenz des gemessenen Atomkerns
(z.B. Proton in einer org. Verbindung)

ν_{ref} = Larmorfrequenz des Atomkerns einer Referenzsubstanz
(z.B. die Protonen von TMS)

TMS = Tetramethylsilan



Referenz für:
¹H, ¹³C und ²⁹Si-NMR

Die chemische Verschiebung δ

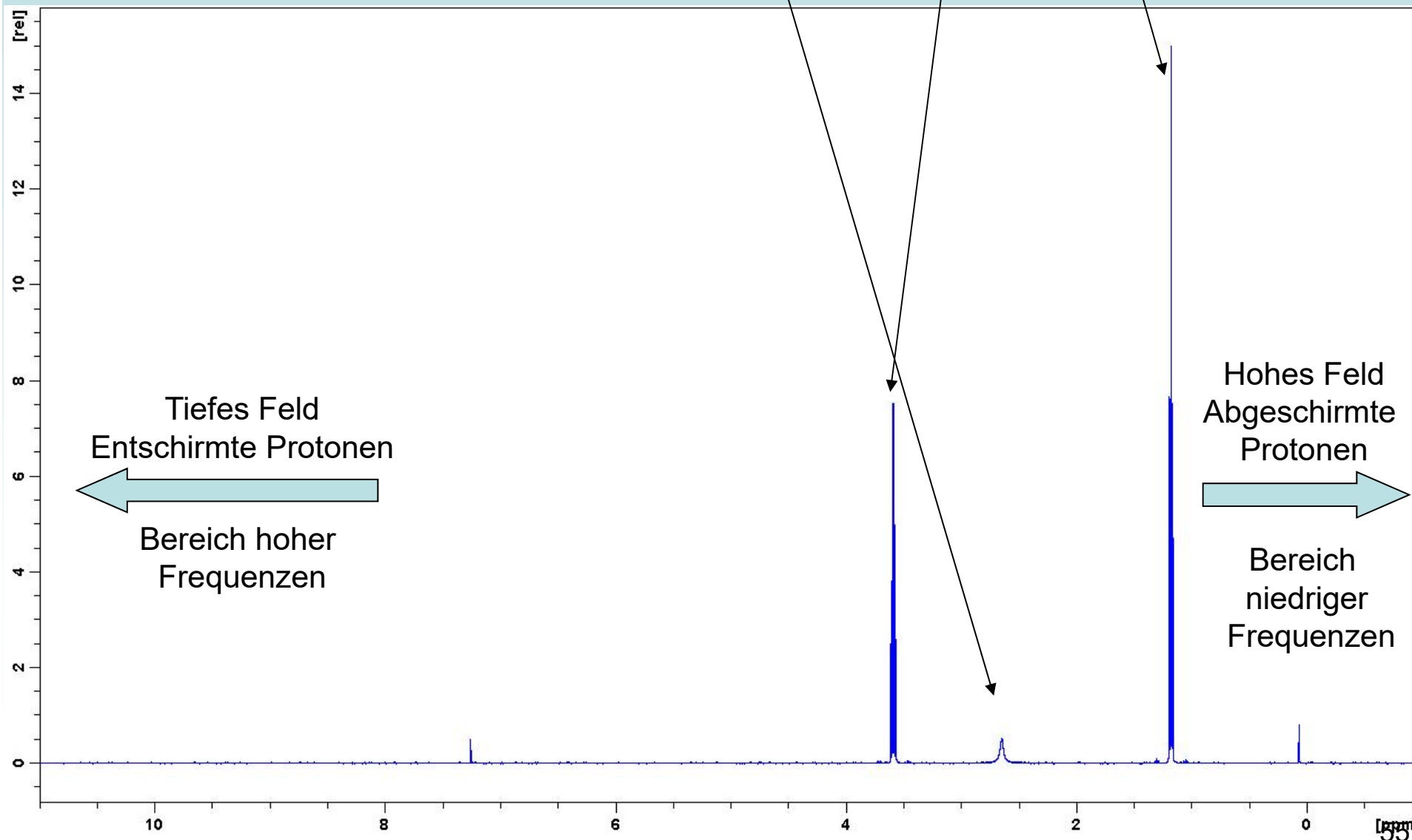
Beispiel: Bei einer magnetische Flussdichte von 11.746 T beträgt die Larmorfrequenz der Protonen von CHCl_3 500.1149516 MHz und die der Protonen von TMS 500.1113207 MHz.

Die chemische Verschiebung der Protonen von CHCl_3 errechnet sich wie folgt:

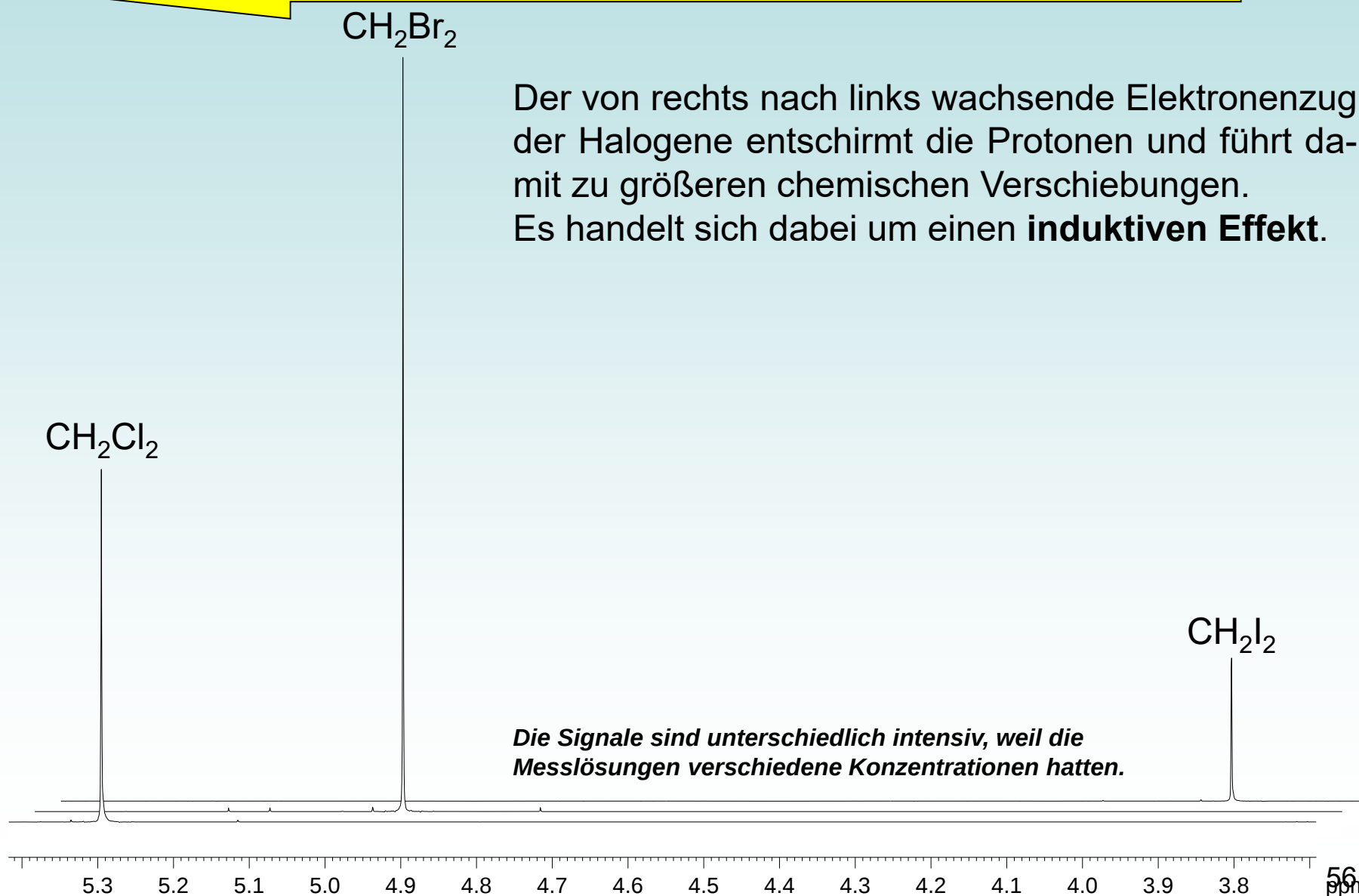
$$\begin{aligned}\delta &= \frac{500.1149516 \text{ MHz} - 500.11133207 \text{ MHz}}{500.11133207 \text{ MHz}} \\ &= \frac{3680.834 \text{ Hz}}{500.1113207 \cdot 10^6 \text{ Hz}} \\ &= 7.26 \cdot 10^{-6} = 7.26 \text{ ppm}\end{aligned}$$

$\uparrow$
 $10^{-6} = 1 \text{ ppm}$

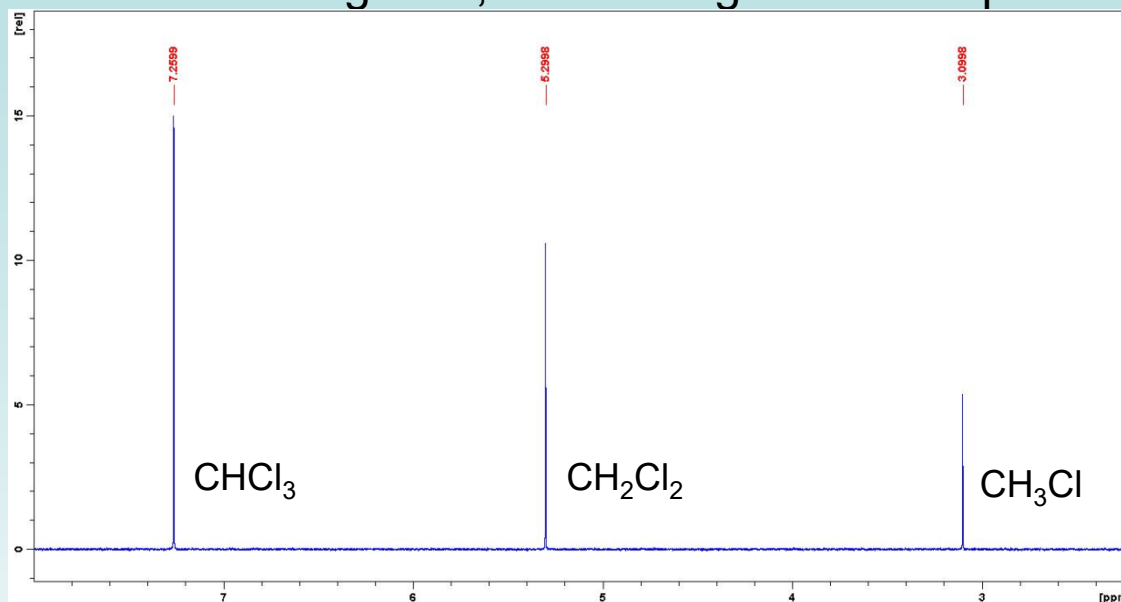
Beispiel: Ethanol



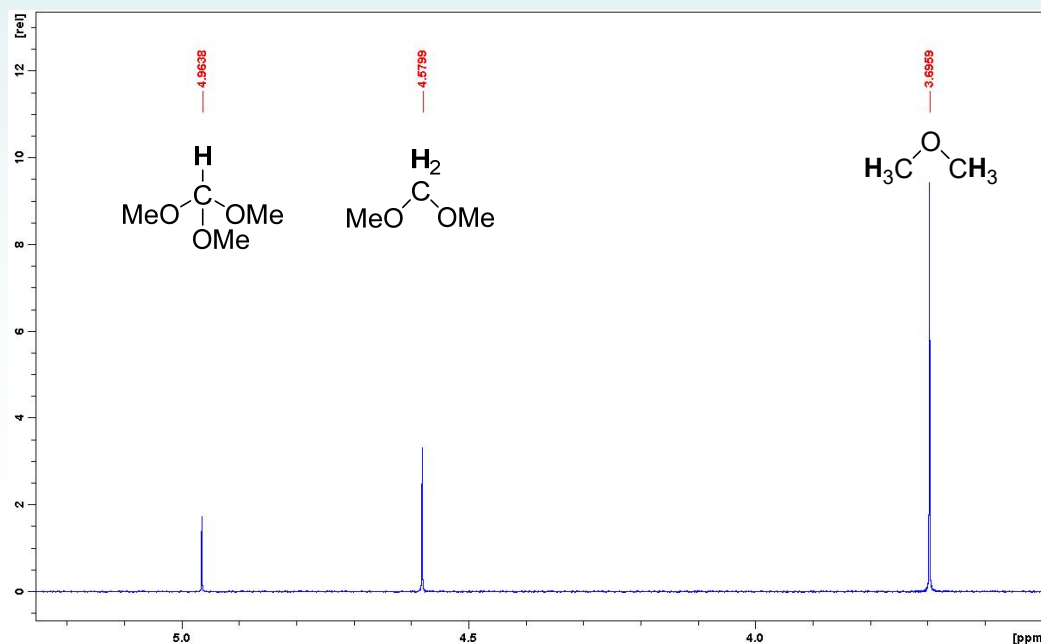
Steigende EN der Atome in der Nähe der Protonen



Auch die Anzahl der benachbarten elektronegativen Atome wirkt sich induktiv stark auf die chemische Verschiebung aus, wie die folgenden Beispiele belegen:



Chlormethane



Methoxymethane

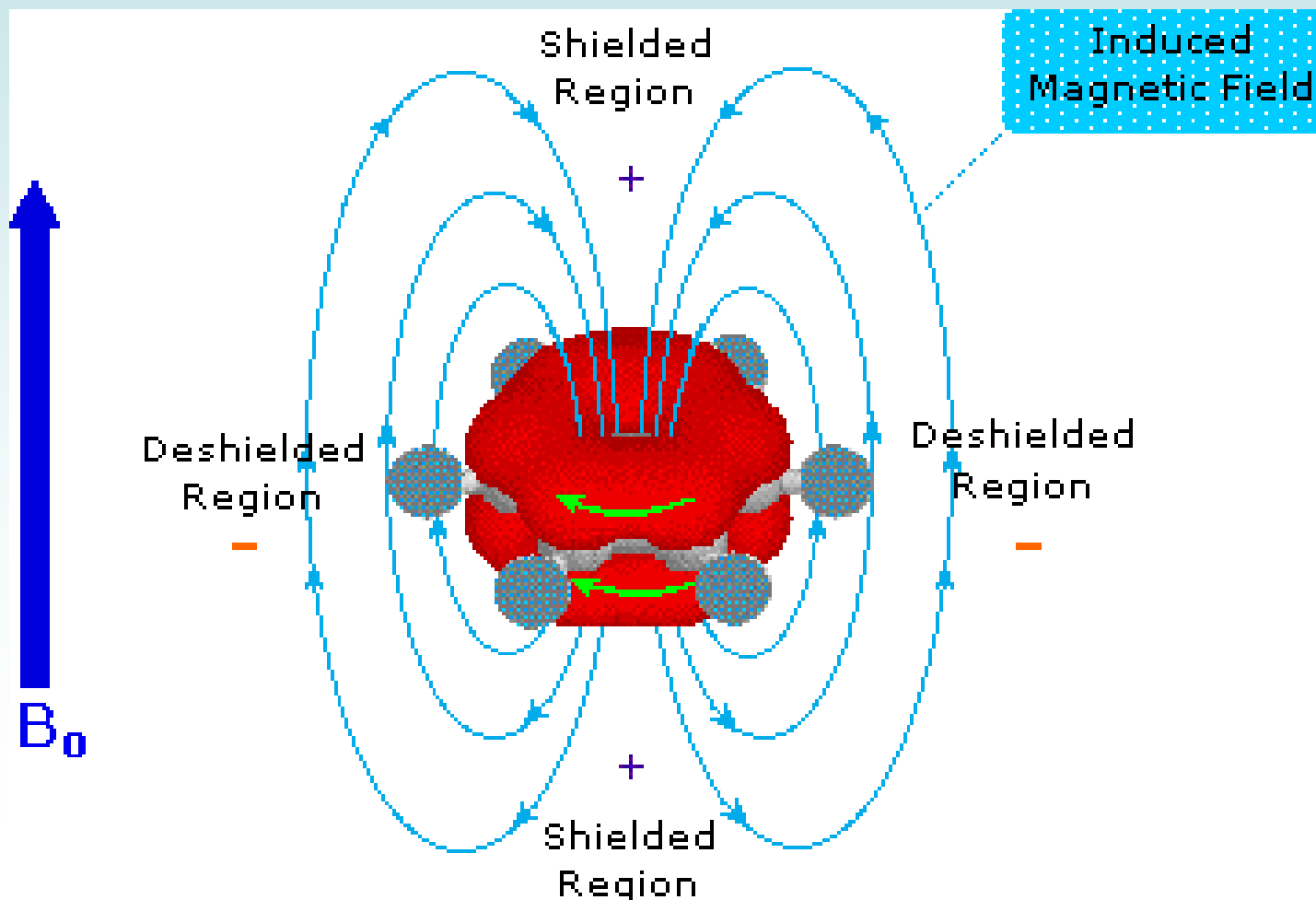
Generell gilt:

Je geringer die Elektronendichte eines H-Atoms ist, desto stärker ist es entschirmt und bei desto höherer Frequenz bzw. bei einem desto höheren ppm-Wert liegt sein Signal.

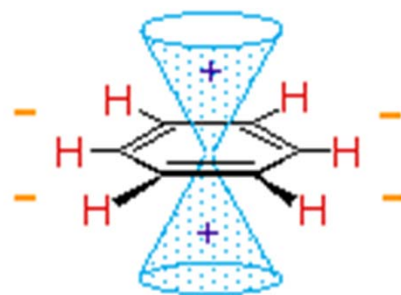
Ausnahmen: Signale von OH-, NH-, NH_2 - und SH-Gruppen. Hier wird die chemische Verschiebung zusätzlich von der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen massiv beeinflusst. Der Grad der Ausbildung dieser Bindungen wird von vielen Faktoren wie zum Beispiel Konzentration, Wassergehalt, Temperatur etc. beeinflusst. Diese führen zu sehr breiten Bereichen der erwarteten chemischen Verschiebung. Hinzu kommt, dass die Signale durch chemischen Austausch sehr breit werden können.

Die Elektronendichte wird durch **induktive** und **mesomere** Effekte bestimmt. Induktive Effekte wirken nur über kurze Entfernungen (1 bis 3 Bindungen), mesomere Effekte können auch über größere Entfernungen wirksam sein (z.B. in Aromaten oder ungesättigten Verbindungen mit konjugierten π -Elektronensystemen).

B_0 induziert einen Ringstrom im **Aromaten** (grüne Pfeile), dessen Magnetfeld (hellblaue Linien) außerhalb des Rings das Magnetfeld verstärkt und innerhalb des Rings schwächt (**magnetische Anisotropie**). $\Rightarrow$ Die aromatischen Protonen werden zu höheren Frequenzen, d.h. größeren ppm-Werten verschoben (Entschirmung -). So liegen z.B. die Protonen des Benzol bei $\delta = 7.16$ ppm, was ohne diesen Effekt nicht zu erklären wäre, wie der Vergleich mit Cyclohexan ($\delta = 1.44$ ppm) zeigt.

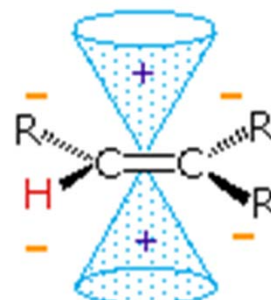


Aromaten



$\delta = 7-8 \text{ ppm}$

Alkene



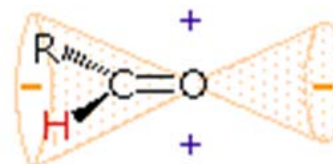
$\delta = 5-7 \text{ ppm}$

Alkine



$\delta = 2-3 \text{ ppm}$

Aldehyde

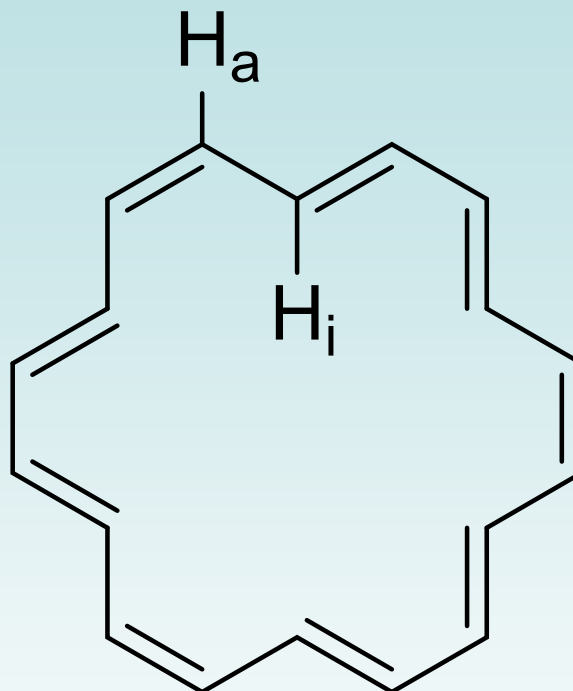


$\delta = 9-10 \text{ ppm}$

- + Bereich mit verstärkter Abschirmung
- Bereich mit geschwächter Abschirmung

25°C, d₈-THF
 $\delta(H_a) = 8.88 \text{ ppm}$
 $\delta(H_i) = -1.92 \text{ ppm}$

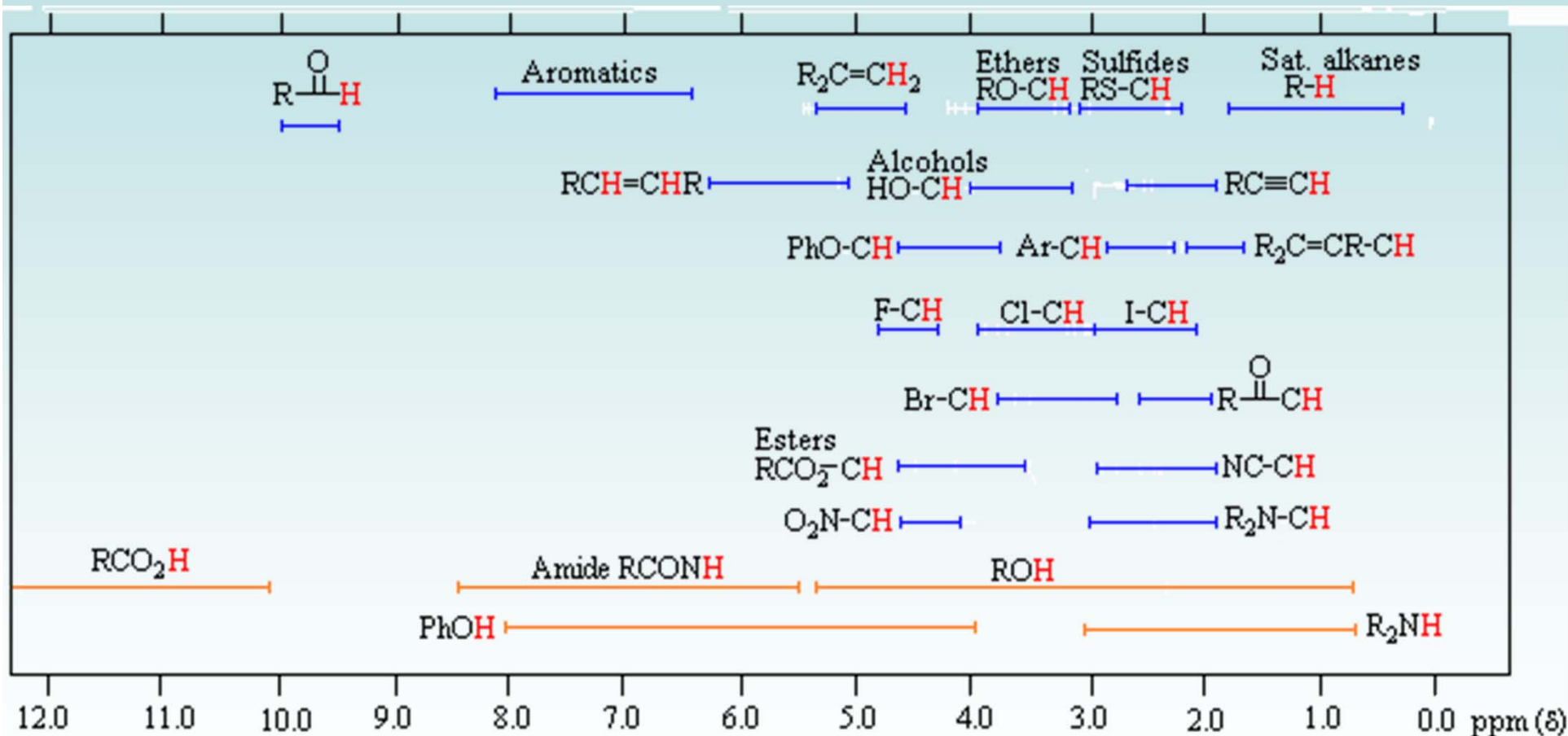
-40°C, d₈-THF
 $\delta(H_a) = 9.24 \text{ ppm}$
 $\delta(H_i) = -2.83 \text{ ppm}$



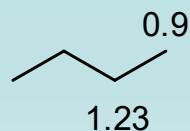
[18]Annulen

4·4+2 Elektronen → Erfüllt die Hückel-Regel

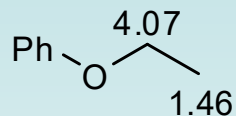
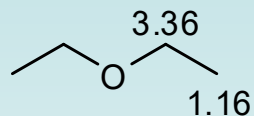
Deutung: Ringstrom schirmt die H_i ab und entschirmt die H_a.

**Typische Bereiche der chemischen Verschiebung
von Protonen in organischen Verbindungen**

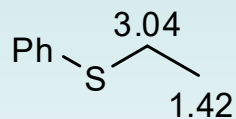
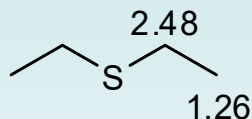
Gesättigte KW:



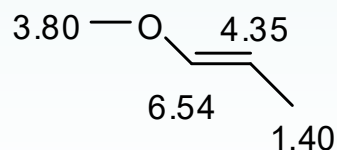
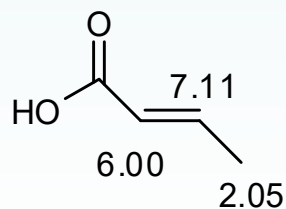
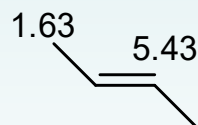
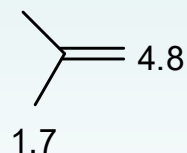
Ether:



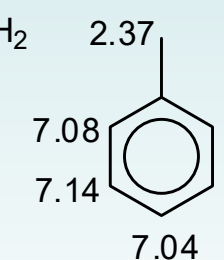
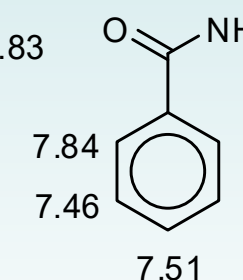
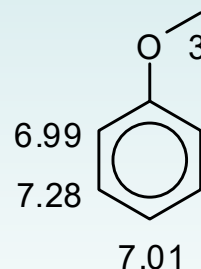
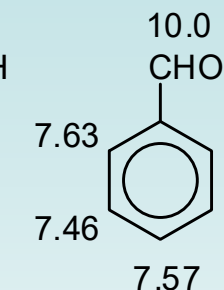
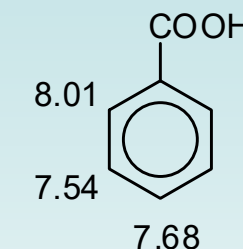
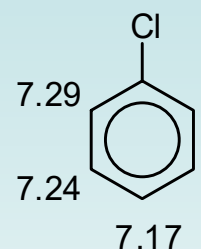
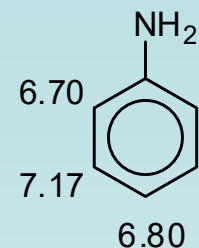
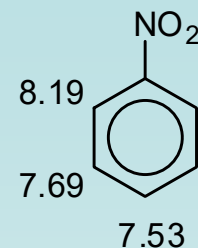
Thioether:



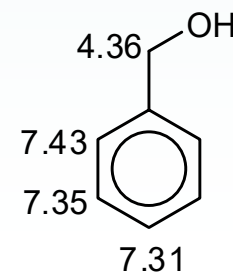
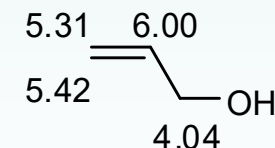
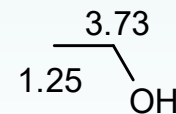
Olefine:



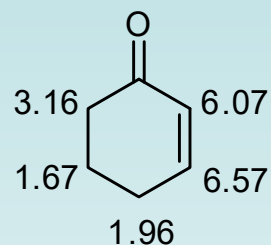
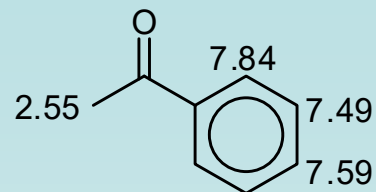
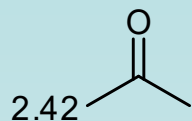
Aromaten:



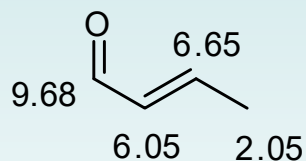
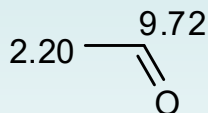
Alkohole:



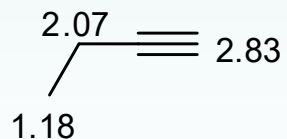
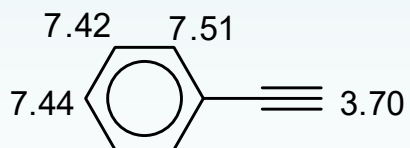
Ketone:



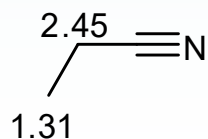
Aldehyde:



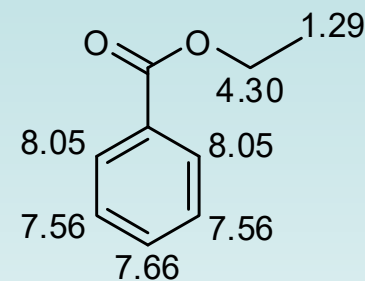
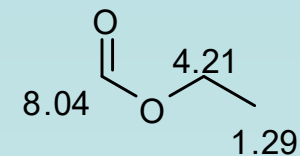
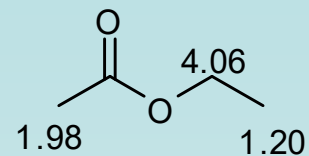
Alkyne:



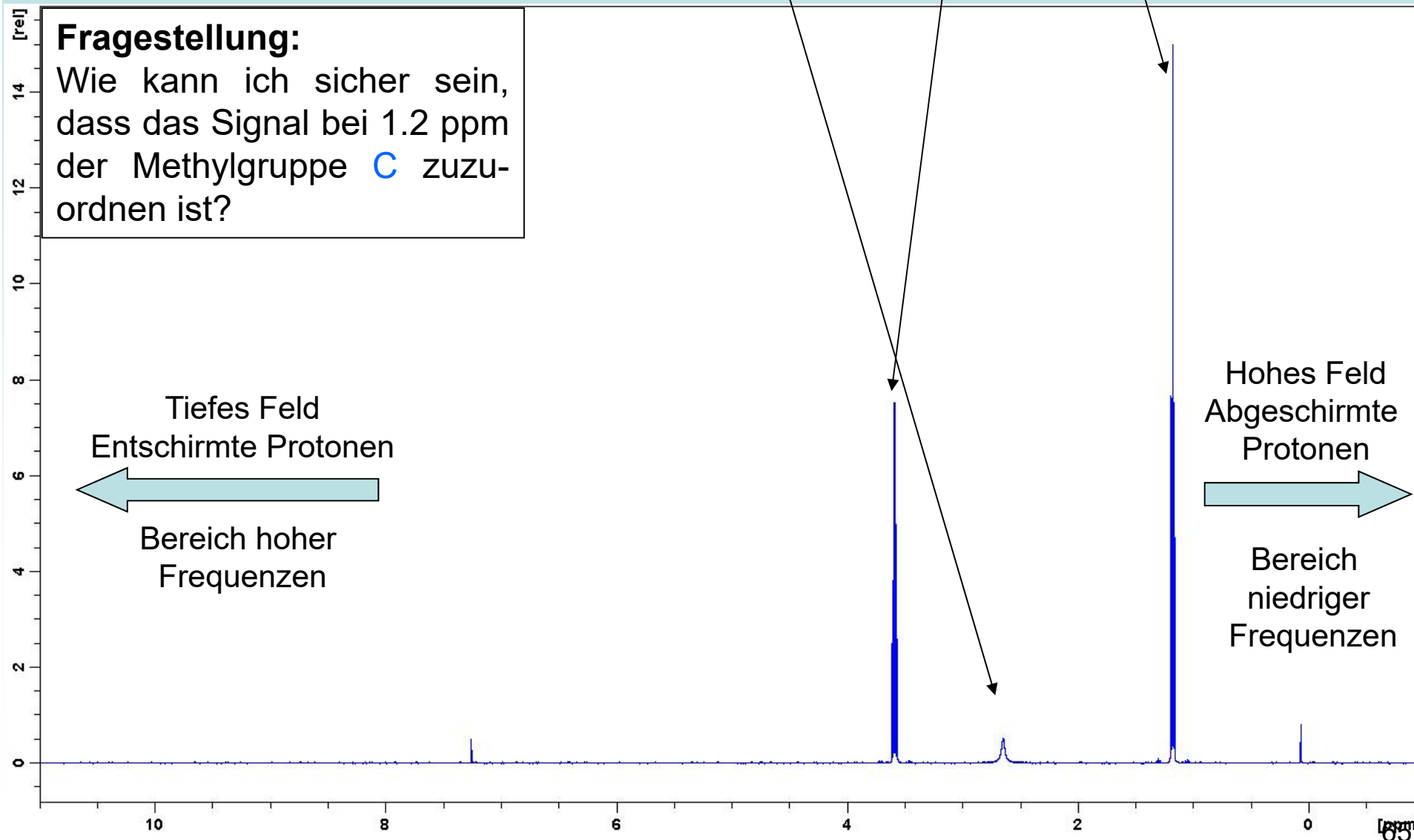
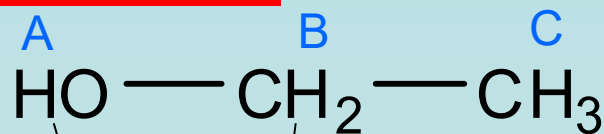
Nitrile:



Ester:

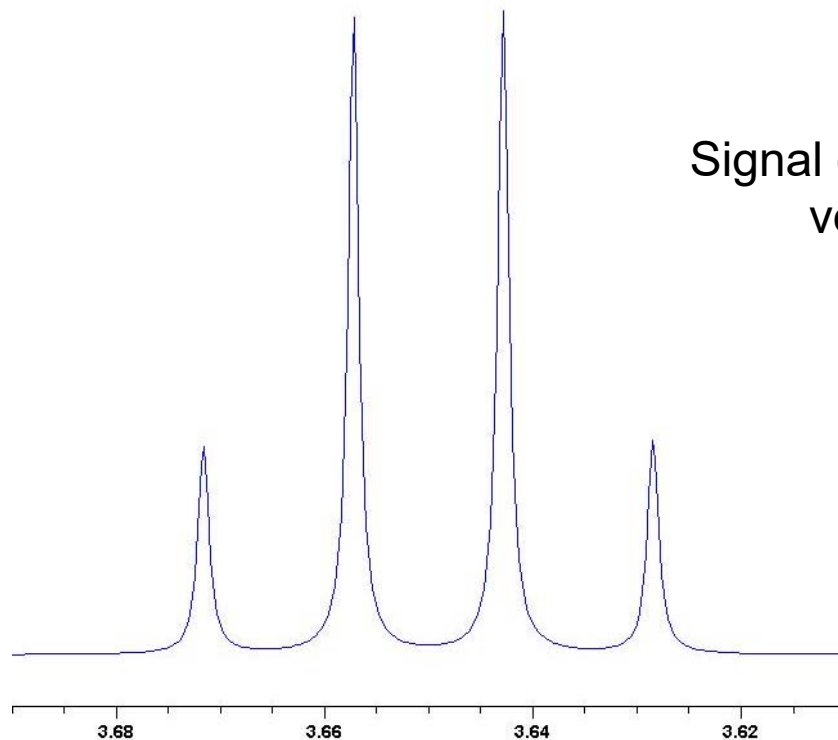


Beispiel: Ethanol

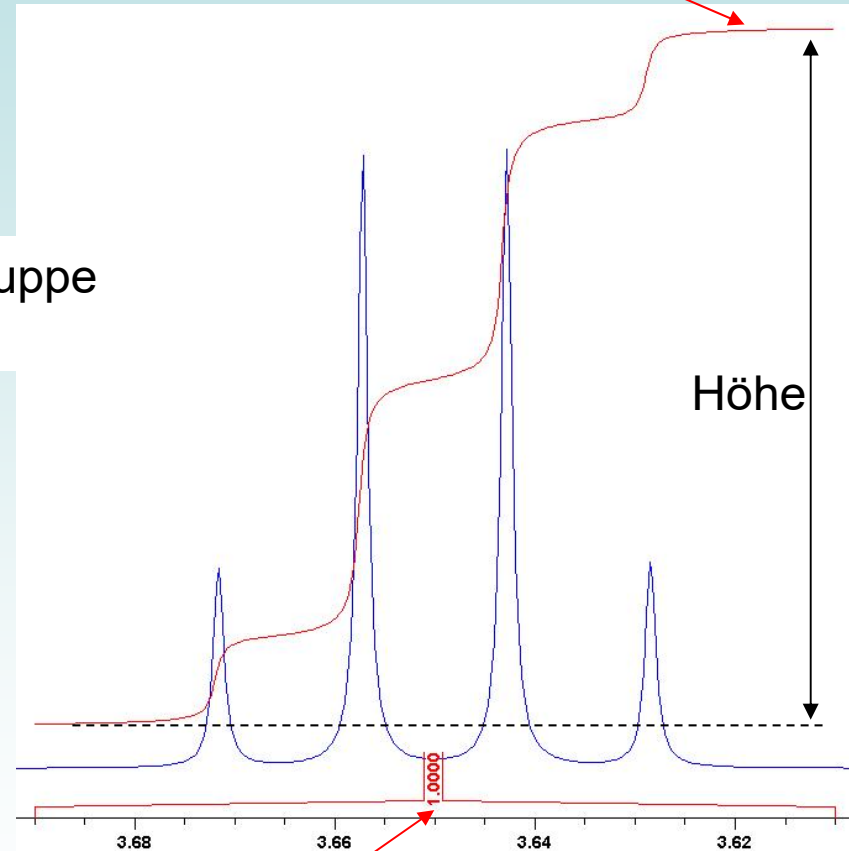


Integrallinie

Die Höhe der Linie ist direkt proportional zur Fläche unter dem Peak.

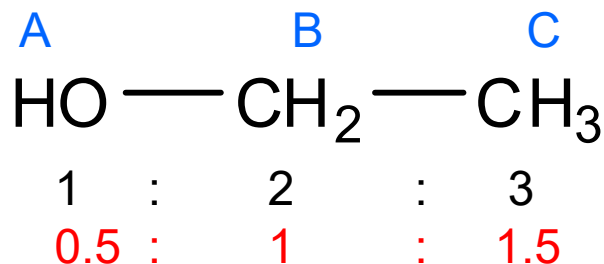


Signal der CH₂-Gruppe
von Ethanol

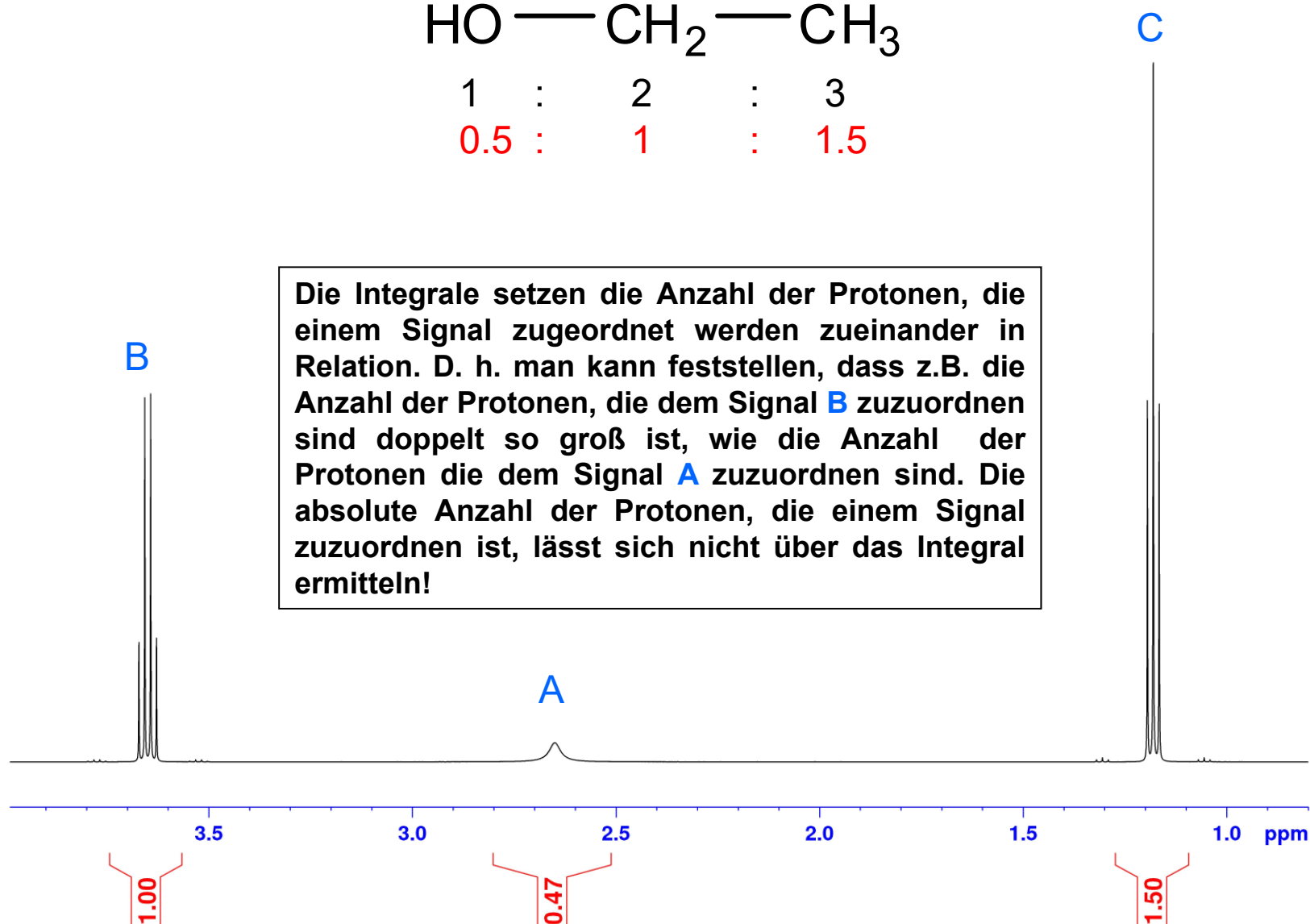


Integralklammer:

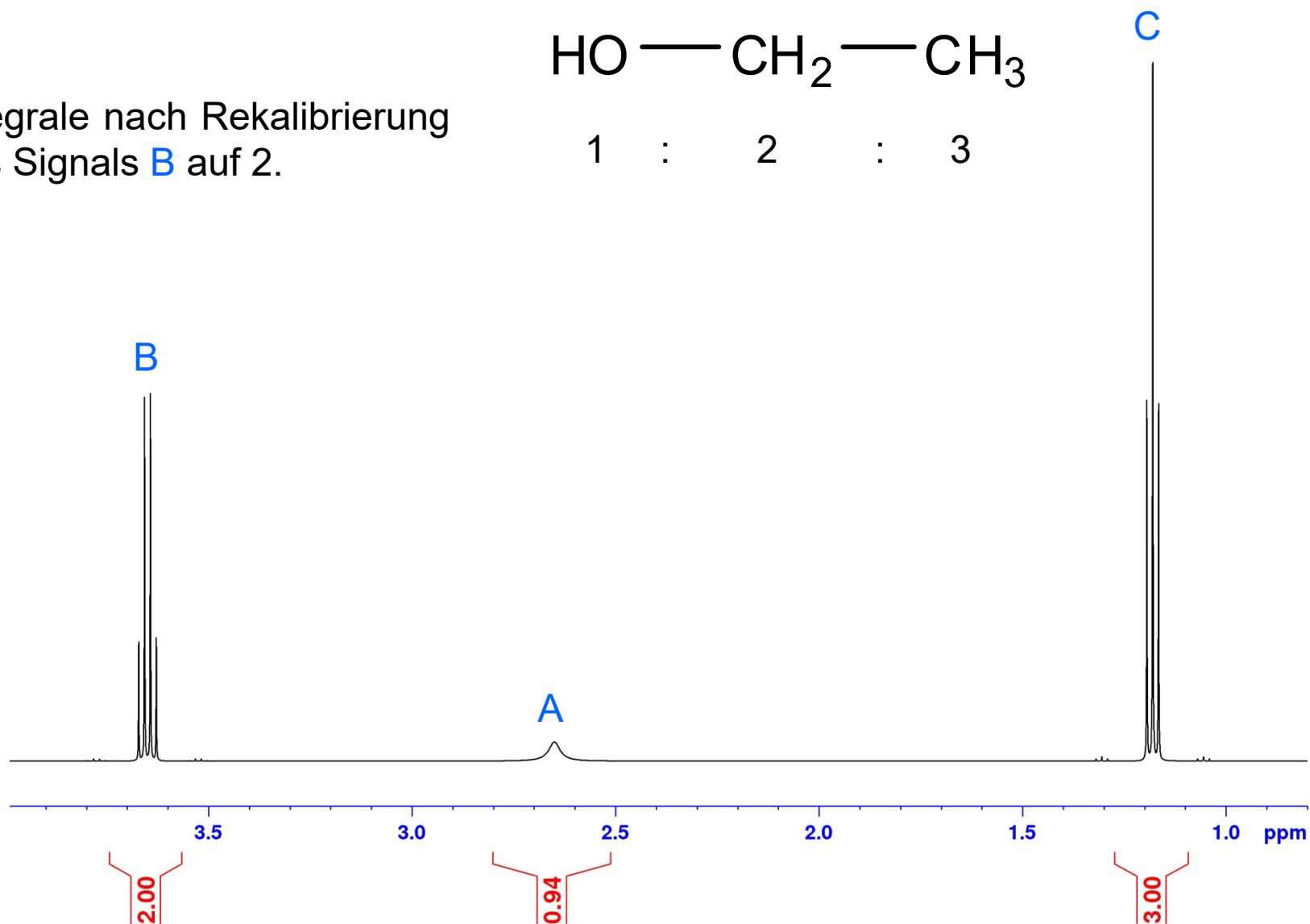
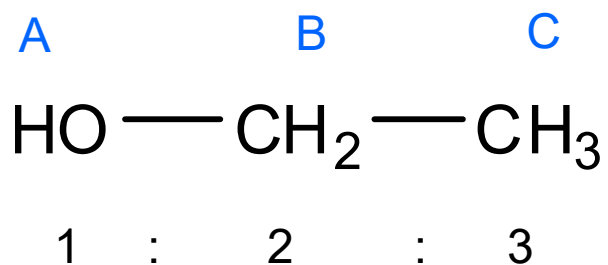
Die Zahl gibt proportional zur Fläche unter dem Peak.



Die Integrale setzen die Anzahl der Protonen, die einem Signal zugeordnet werden zueinander in Relation. D. h. man kann feststellen, dass z.B. die Anzahl der Protonen, die dem Signal **B** zuzuordnen sind doppelt so groß ist, wie die Anzahl der Protonen die dem Signal **A** zuzuordnen sind. Die absolute Anzahl der Protonen, die einem Signal zuzuordnen ist, lässt sich nicht über das Integral ermitteln!

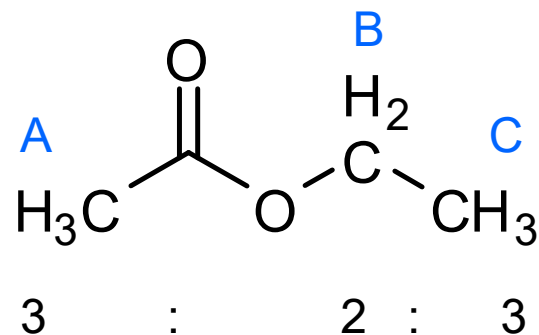


Integrale nach Rekalibrierung
des Signals **B** auf 2.



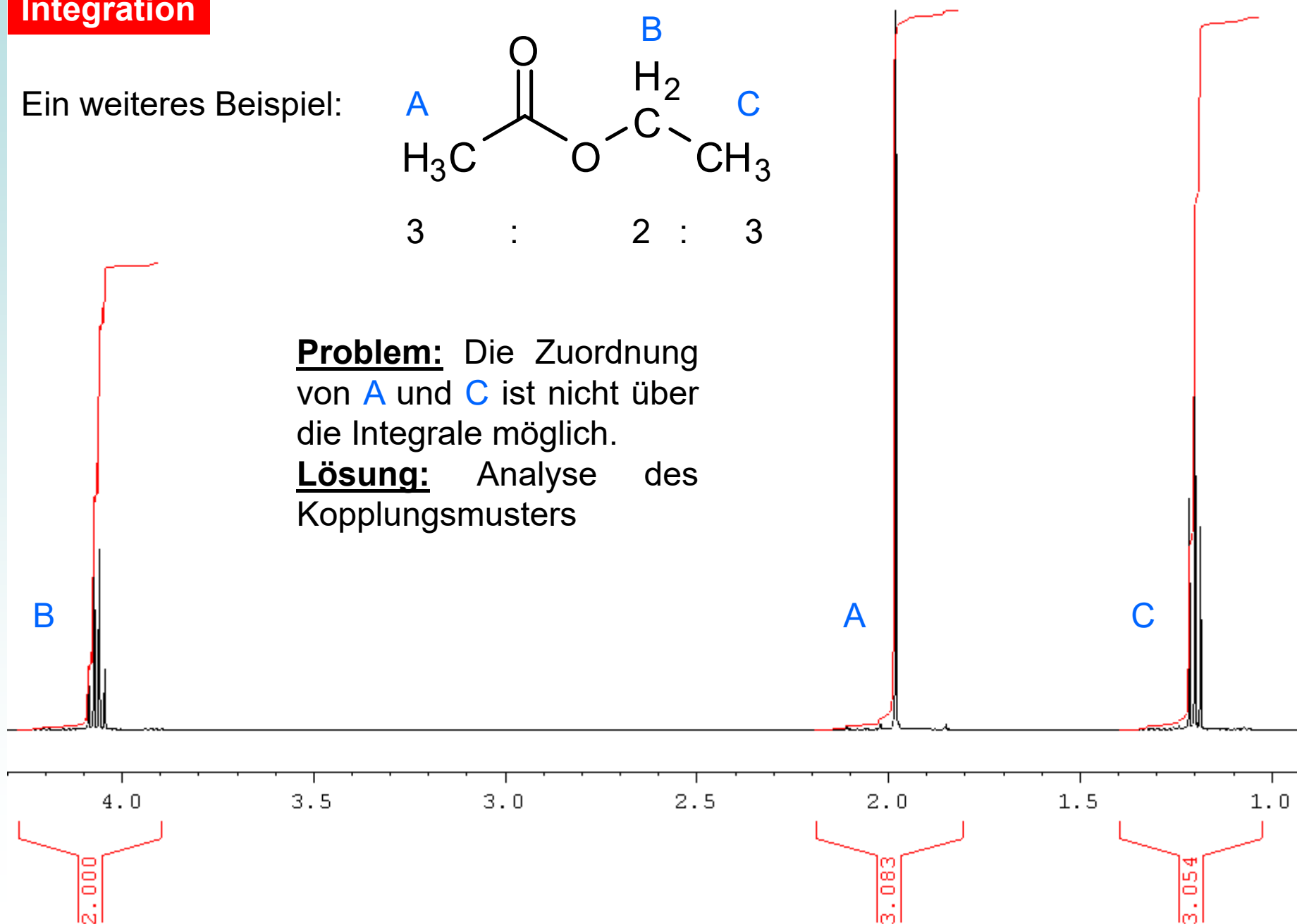
Integration

Ein weiteres Beispiel:



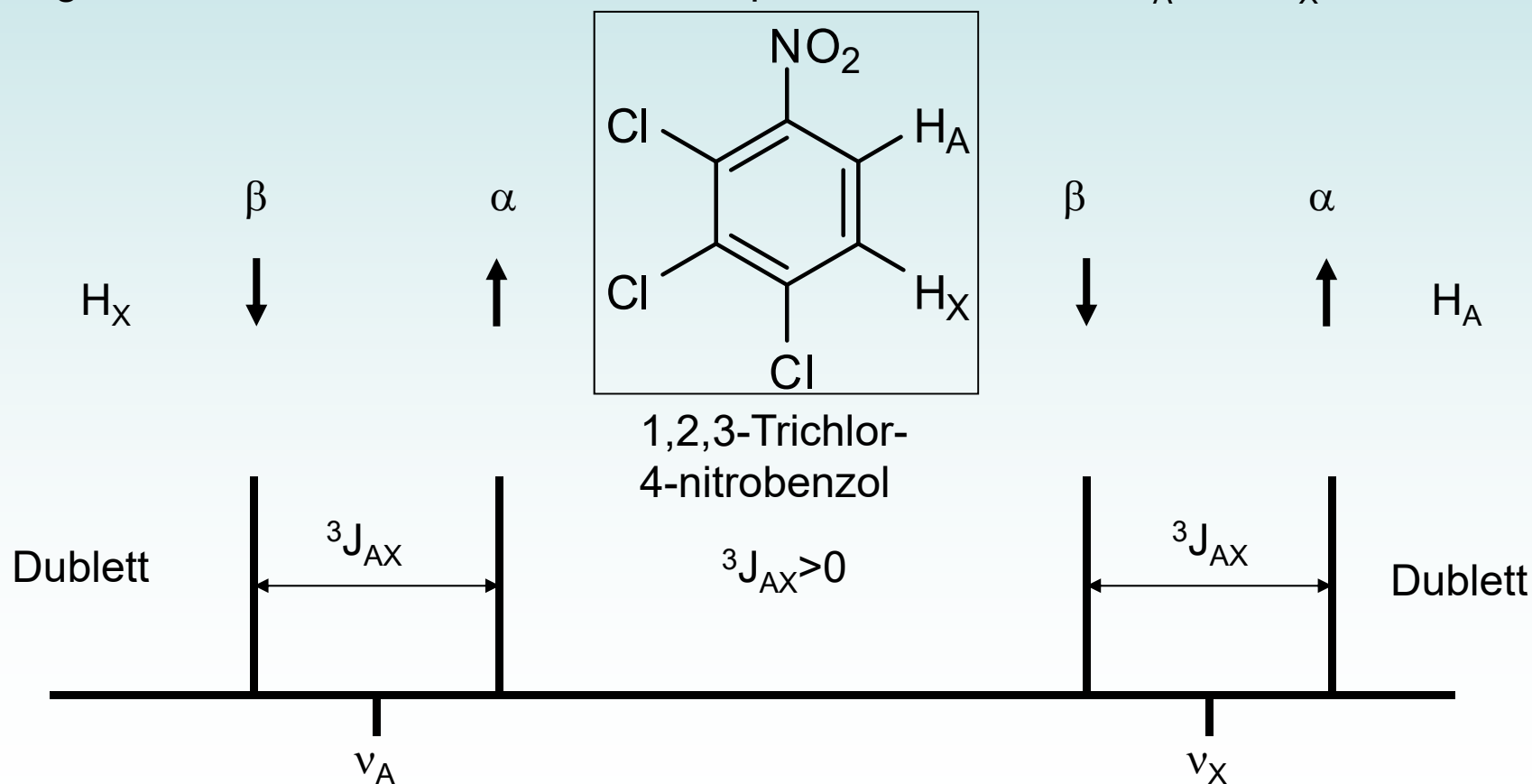
Problem: Die Zuordnung von A und C ist nicht über die Integrale möglich.

Lösung: Analyse des Kopplungsmusters

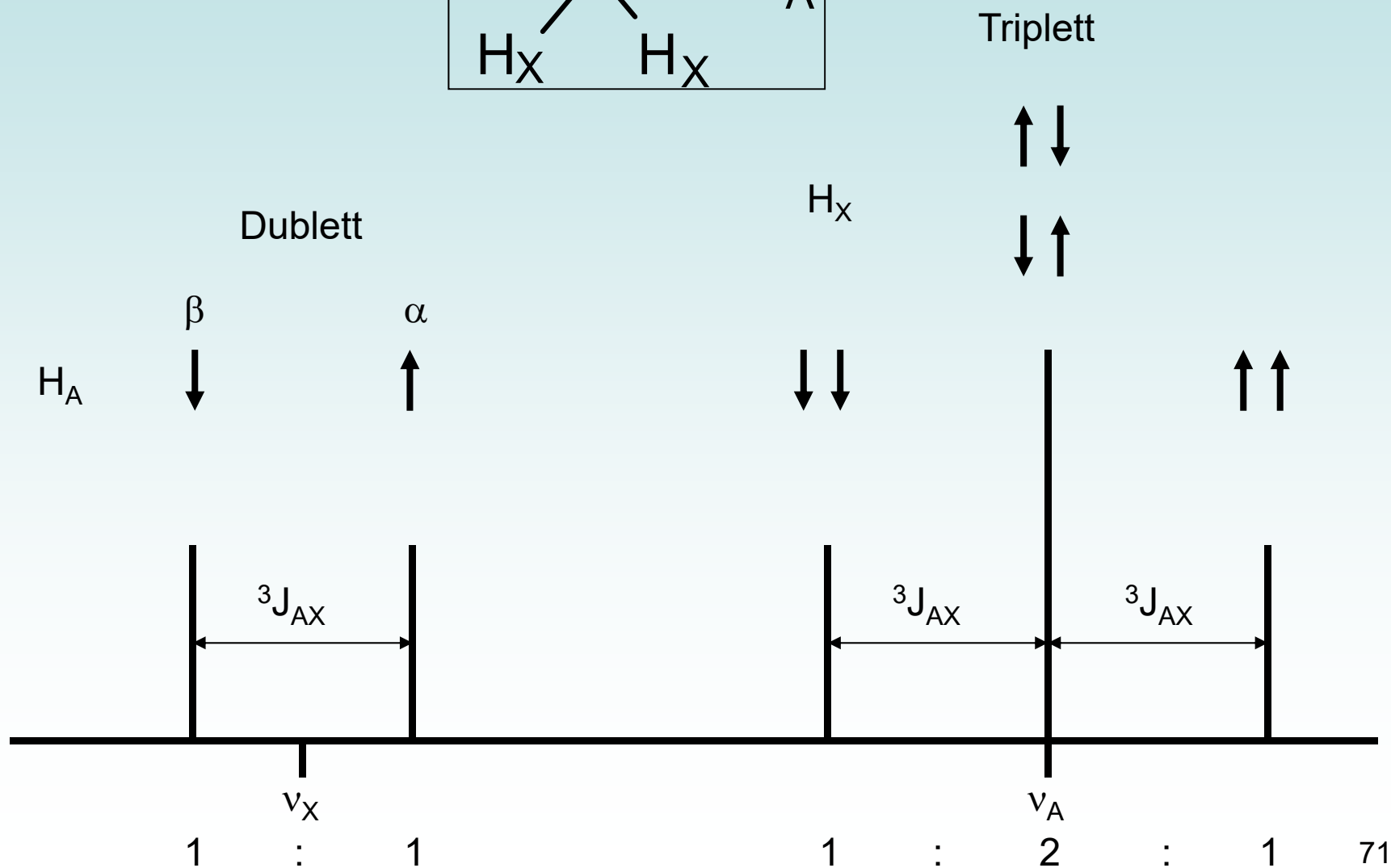
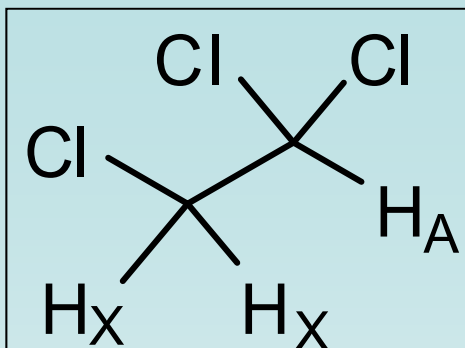


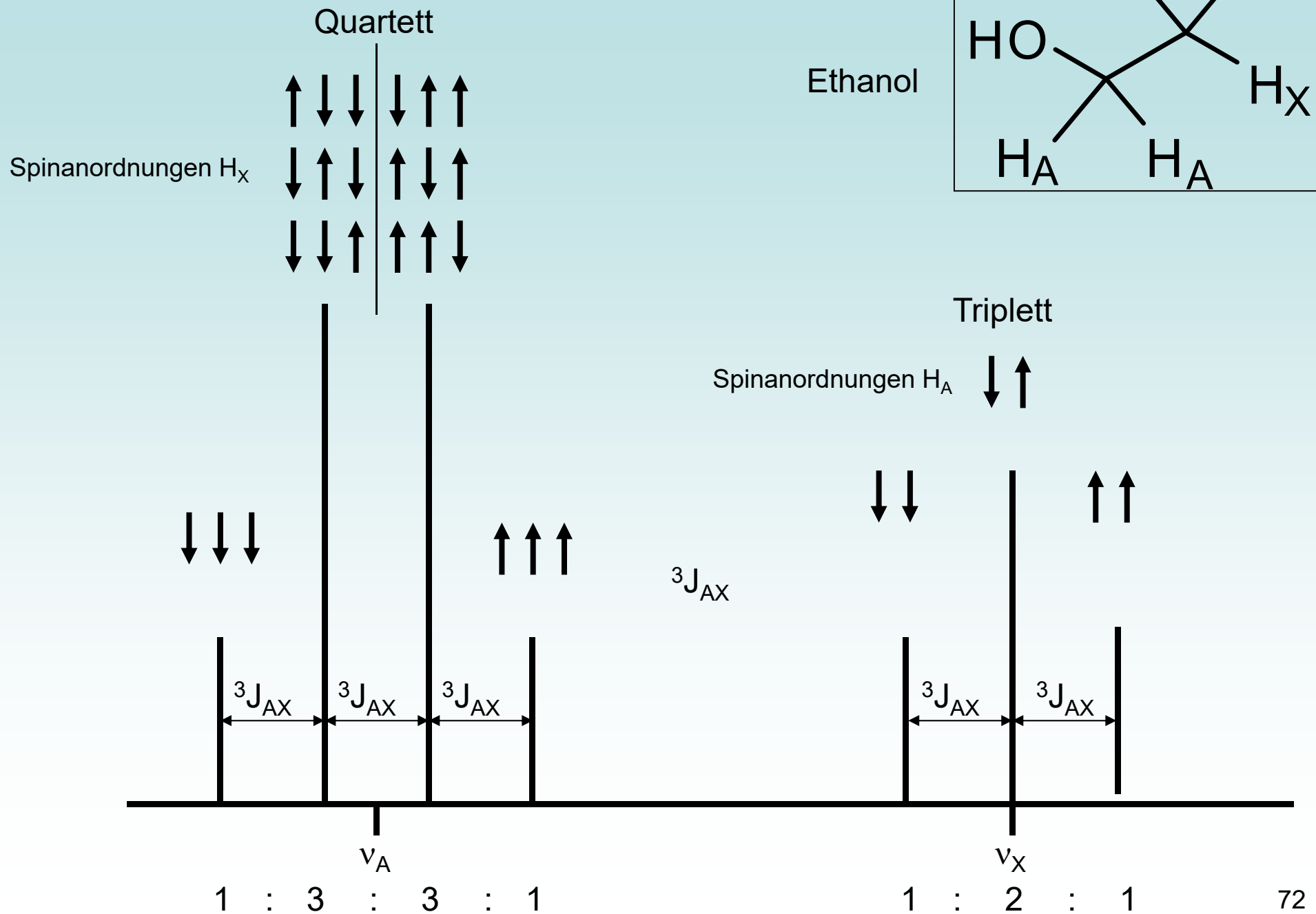
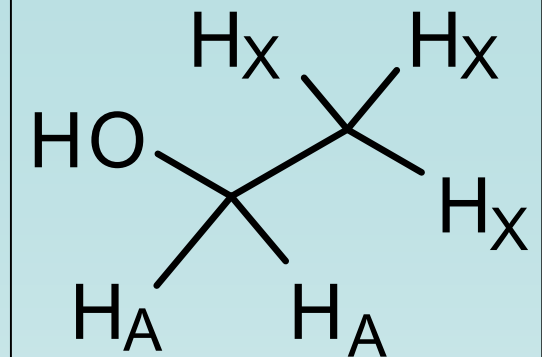
Neben der chemischen Verschiebung δ liefert die indirekte Spin-Spin-Kopplung wertvolle Informationen über den Aufbau eines Moleküls. Sie beantwortet vor allem die Frage, welche Atomkerne sich in räumlicher Nähe zueinander befinden.

Da sich Atomkerne wie z. B. ¹H wie kleine Magneten verhalten, beeinflussen sie ganz schwach das Magnetfeld, das auf Ihre benachbarten Atome wirkt. Diese Beeinflussung spiegelt sich im sogenannten **Kopplungsmuster** eines jeden Signals wider. Die Kopplung zwischen 2 benachbarten, nicht äquivalenten Kernen H_A und H_X sieht wie folgt aus:



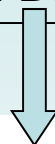
1,1,2-Trichlorethan





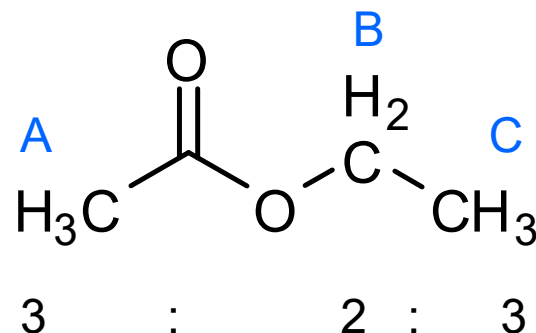
n+1-Regel:

Koppelt eine Menge äquivalenter Protonen H_A (z.B. Protonen einer Methylgruppe) mit n äquivalenten Protonen H_X einer benachbarten Gruppe (z.B. die 2 Protonen einer Methylengruppe), so wird im Spektrum für H_A ein Signal erhalten, das aus $n+1$ Peaks besteht (im Bsp. ein Triplett bestehend aus $3 = 2+1$ Peaks). Die Intensität dieser Peaks ergibt sich aus dem Pascalschen Dreieck.



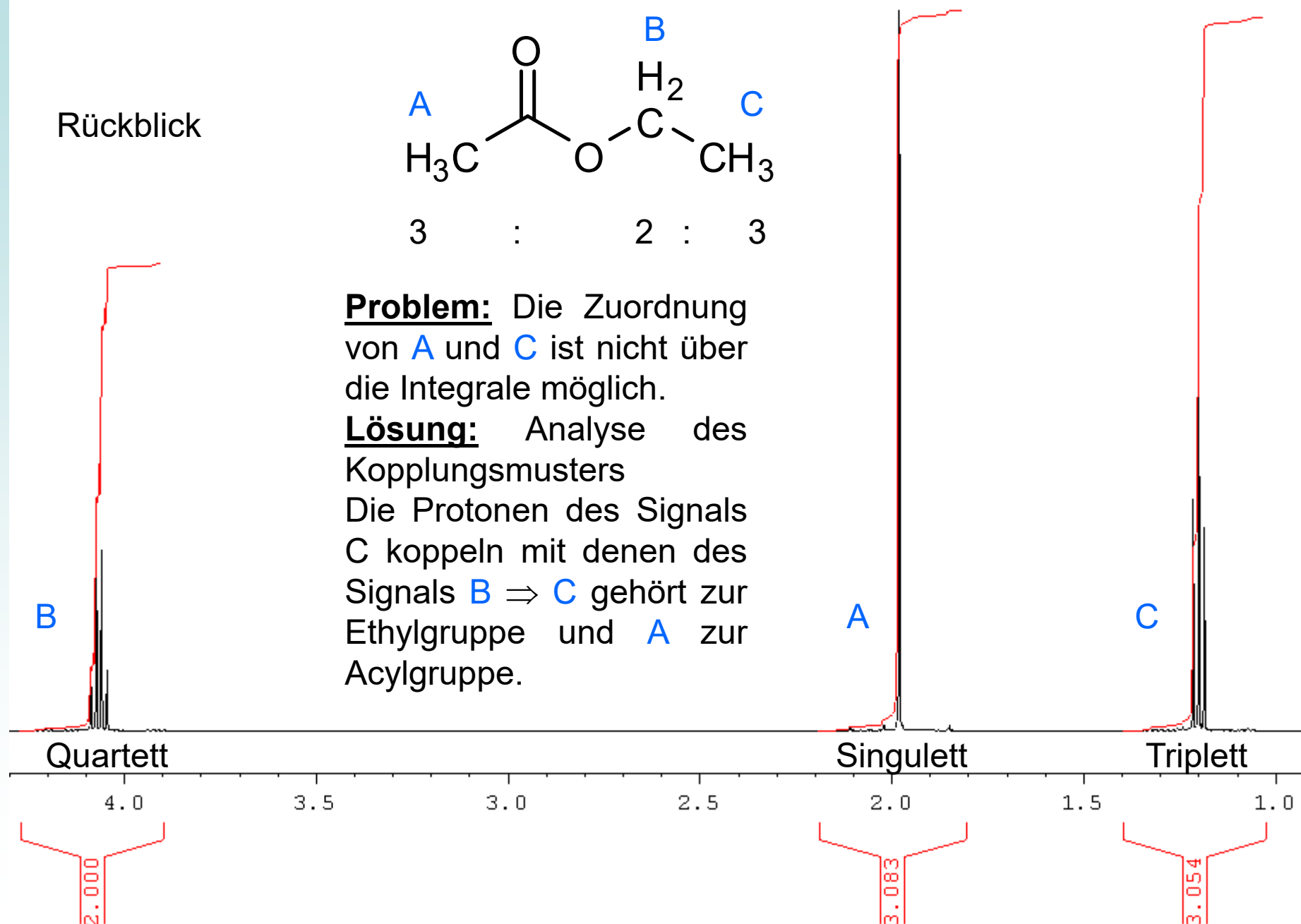
Anzahl der gleichartigen Kopplungspartner	Signalintensitäten		
$n = 0$	1	Singulett	s
$n = 1$	1 : 1	Dublett	d
$n = 2$	1 : 2 : 1	Triplett	t
$n = 3$	1 : 3 : 3 : 1	Quartett	q
$n = 4$	1 : 4 : 6 : 4 : 1	Quintett	quint
$n = 5$	1 : 5 : 10 : 10 : 5 : 1	Sextett	sext
$n = 6$	1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1	Septett	sept

Rückblick



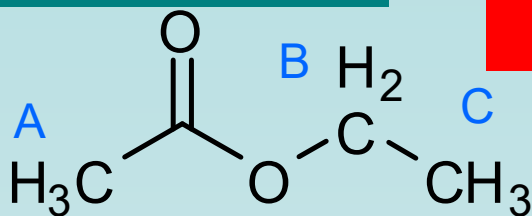
Problem: Die Zuordnung von **A** und **C** ist nicht über die Integrale möglich.

Lösung: Analyse des Kopplungsmusters
Die Protonen des Signals **C** koppeln mit denen des Signals **B** $\Rightarrow$ **C** gehört zur Ethylgruppe und **A** zur Acylgruppe.

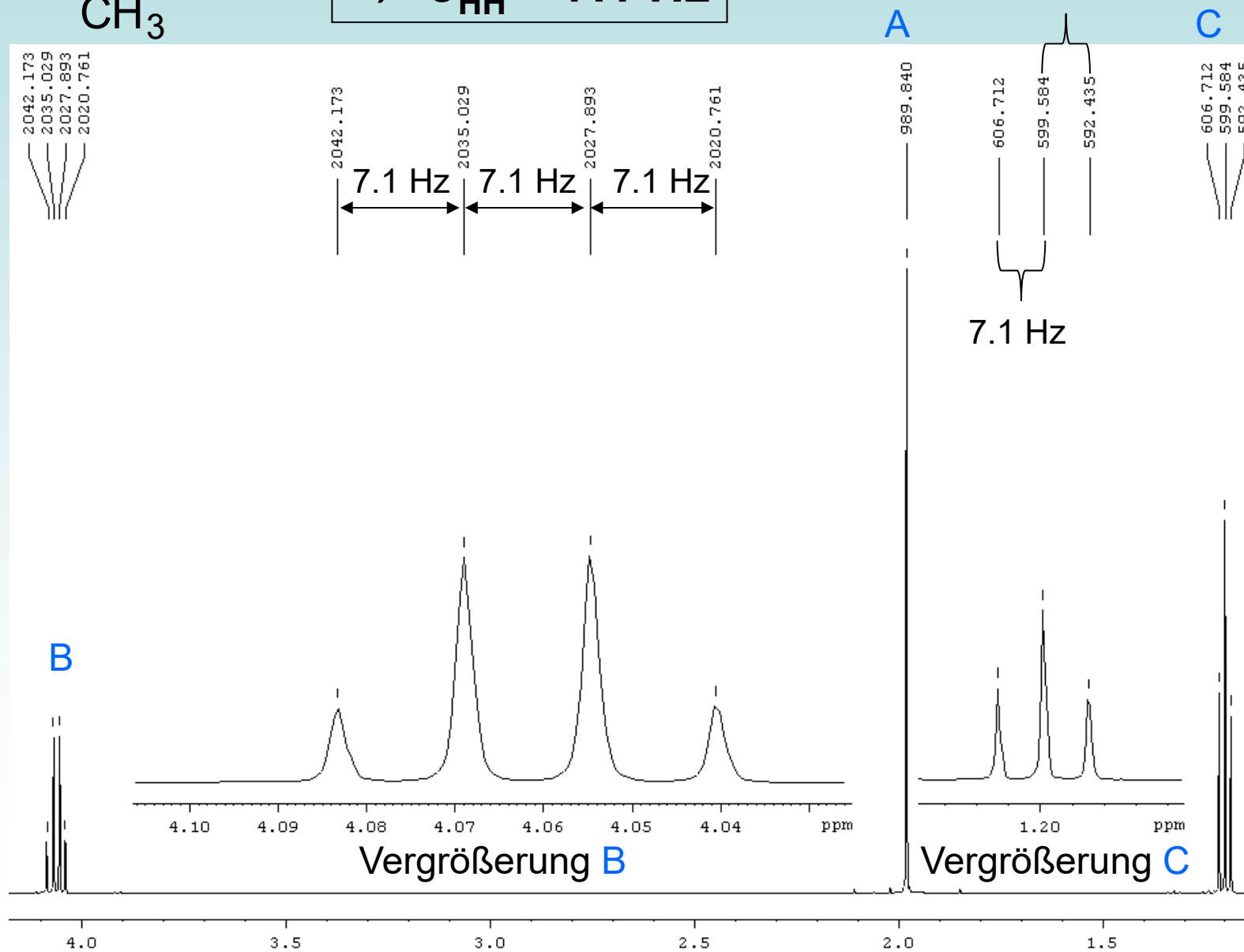


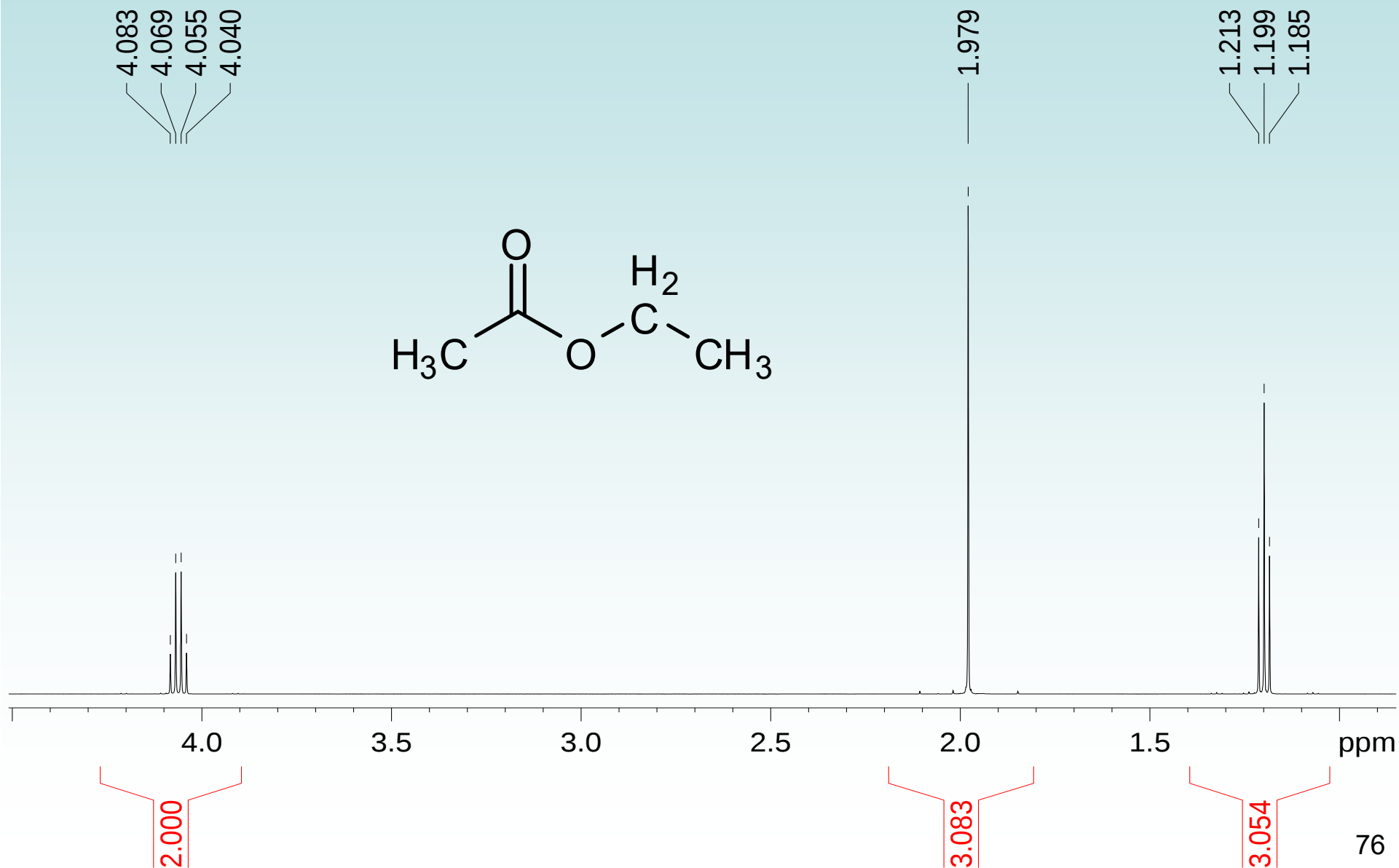
¹H-NMR-Spektren

Praktische Analyse von Kopplungsmustern am Beispiel Essigsäureethylester

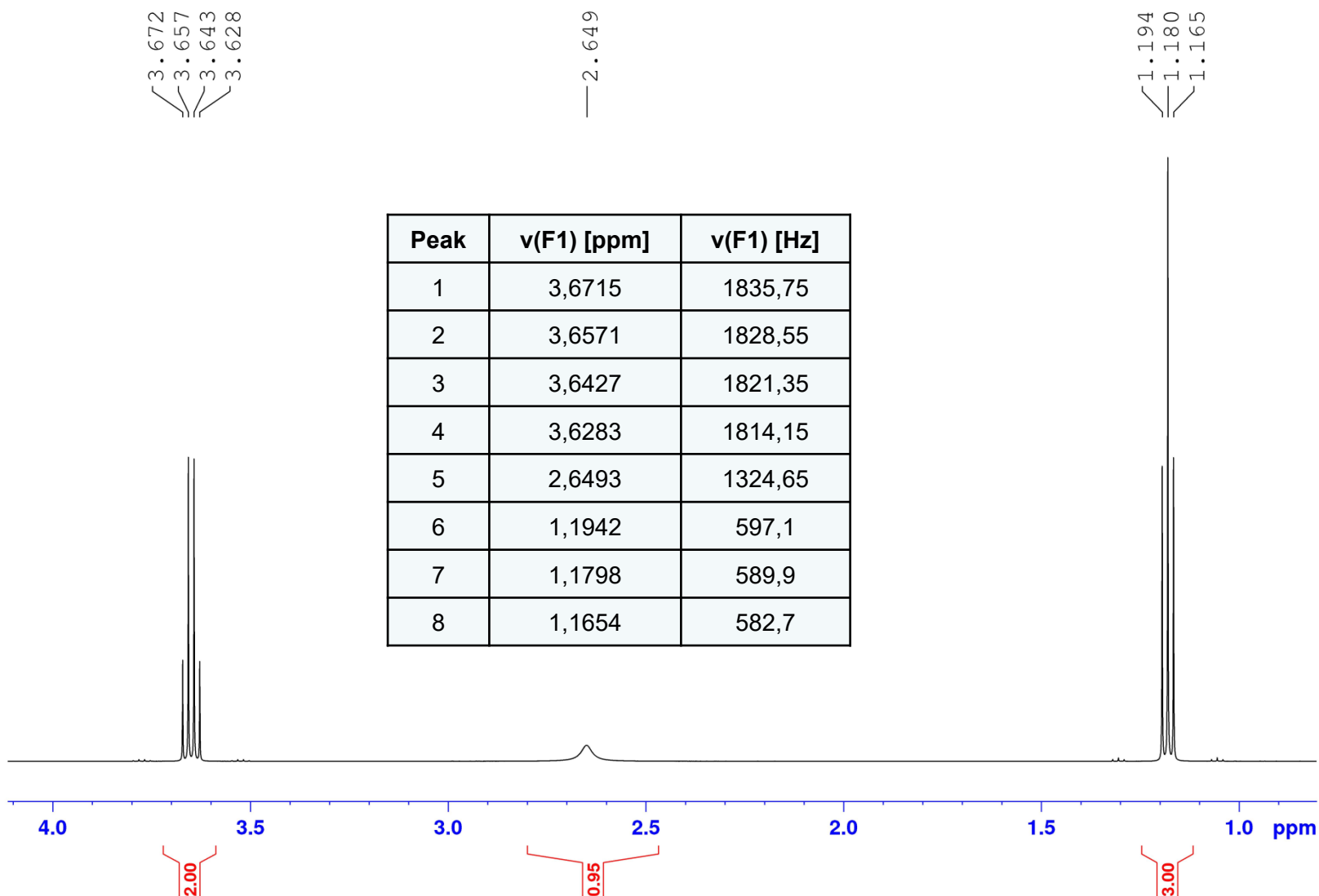


$$\Rightarrow {}^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$$

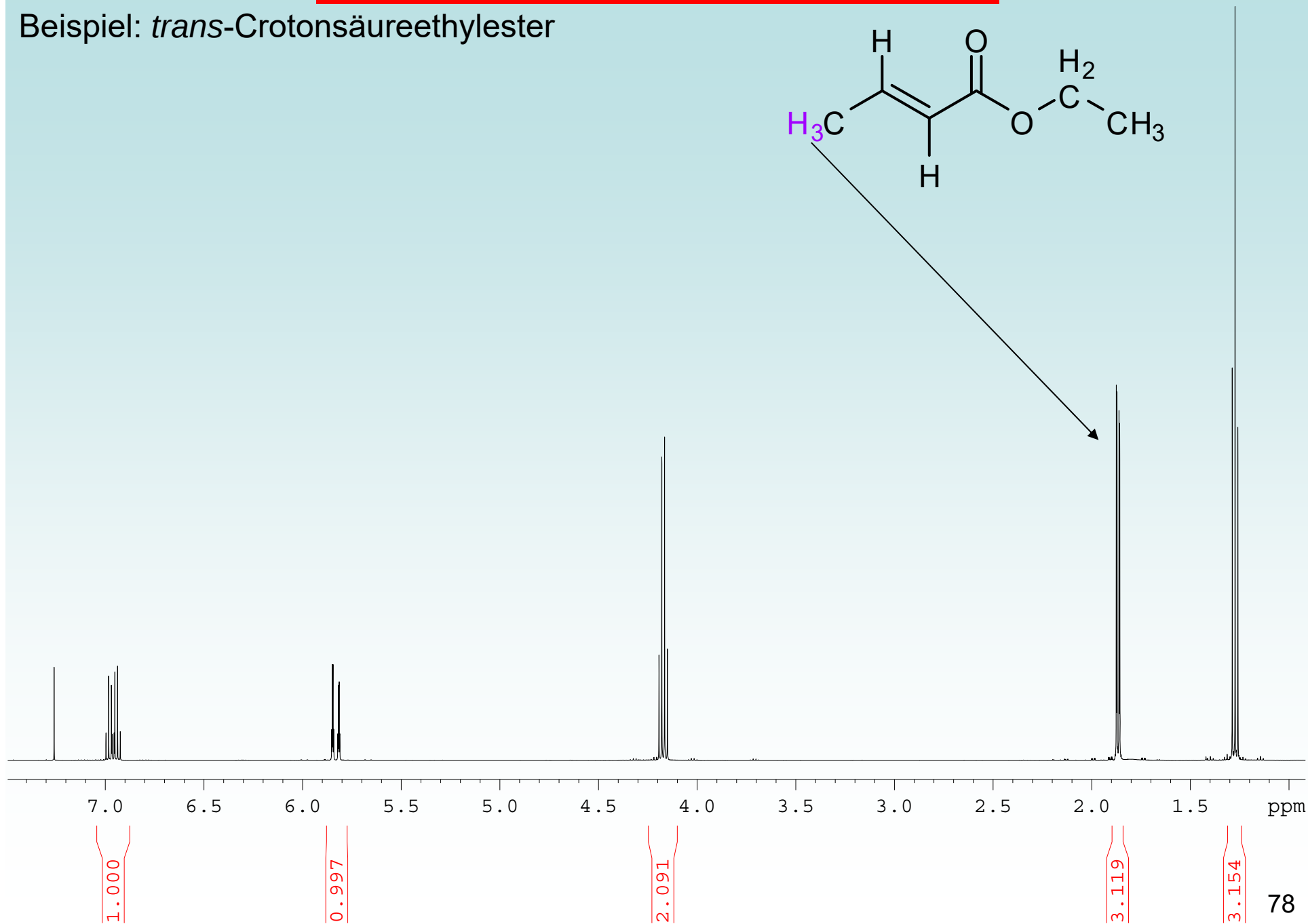
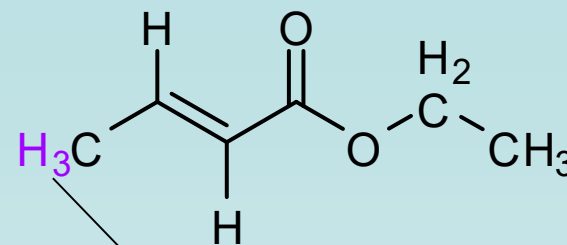


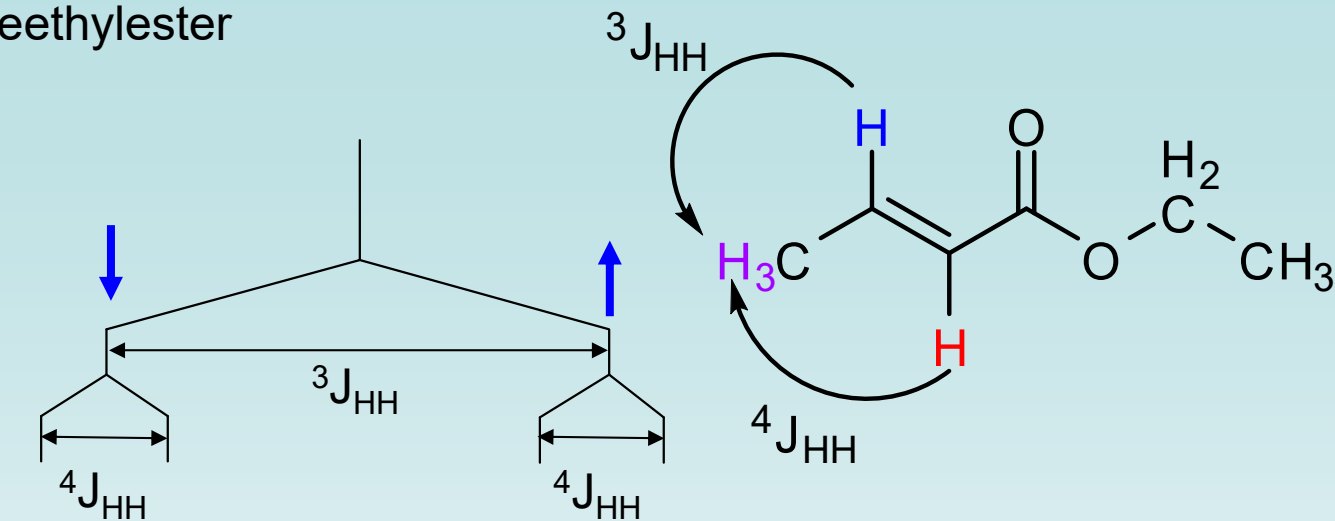
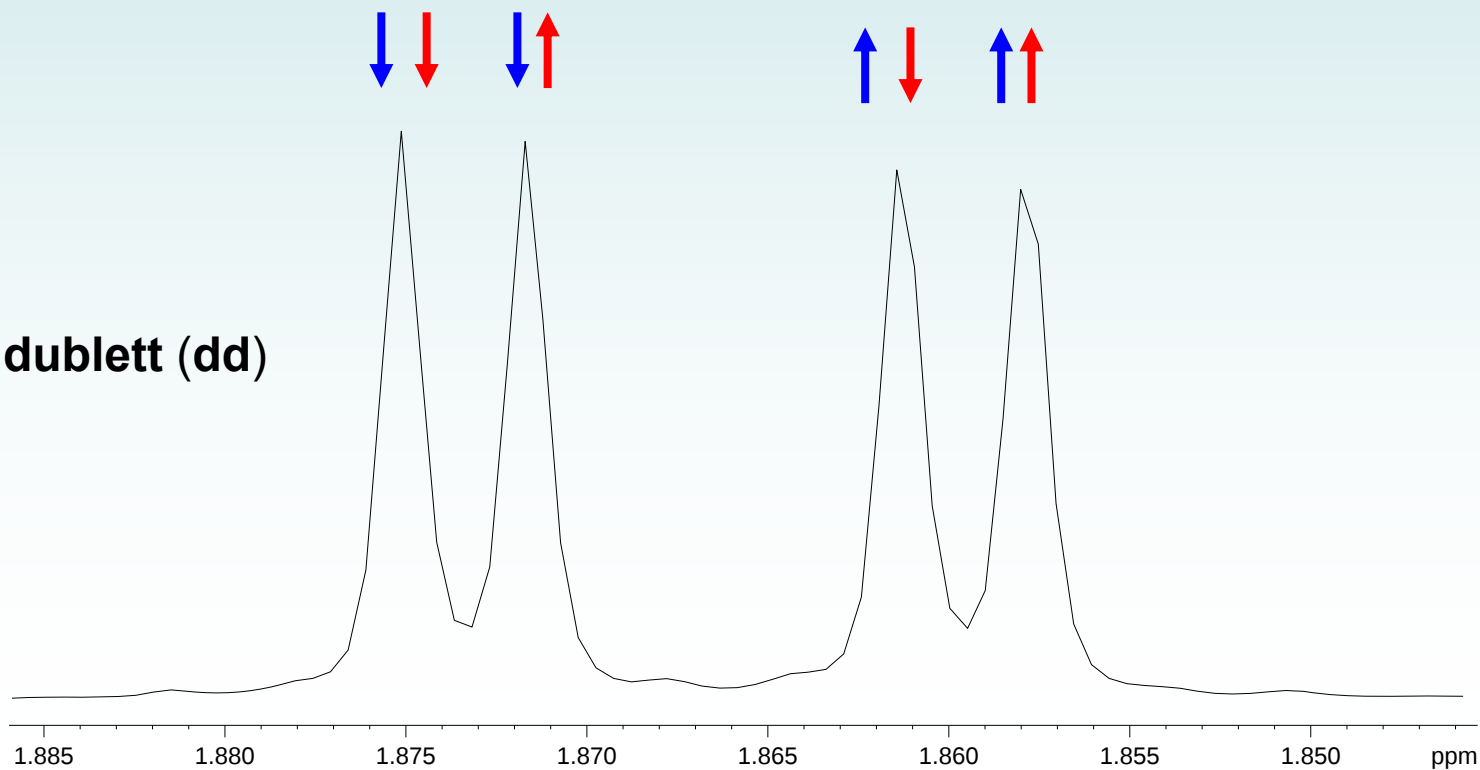
Essigsäureethylester (CDCl₃) δ (ppm): 1.20 (t, $^3J_{\text{HH}}=7.1$ Hz, 3H, CH₃), 1.98 (s, 3H, CH₃C=O), 4.06 (q, $^3J_{\text{HH}}=7.1$ Hz, 2H, CH₂).

Ethanol (CDCl₃), δ(ppm): 1.18 (t, 3H, ³J_{HH} = 7.2 Hz, CH₃); 2.65 (s(br), 1H, OH); 3.66 (q, 2H, ³J_{HH} = 7.2 Hz, CH₂)

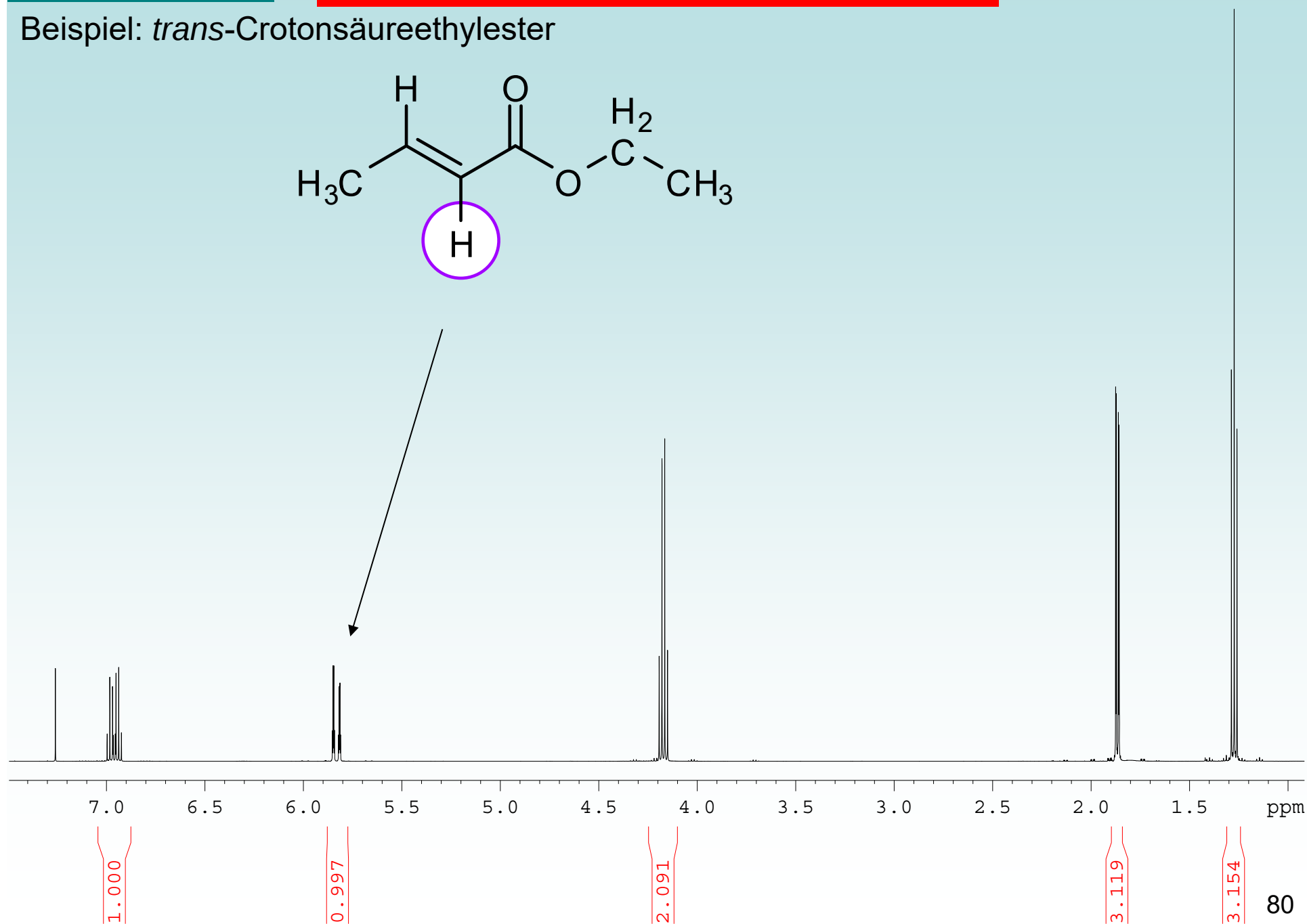
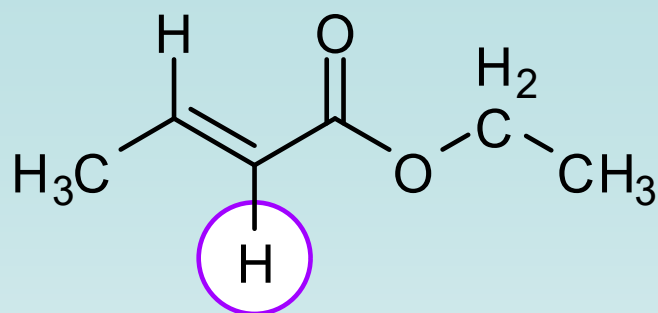


Beispiel: *trans*-Crotonsäureethylester

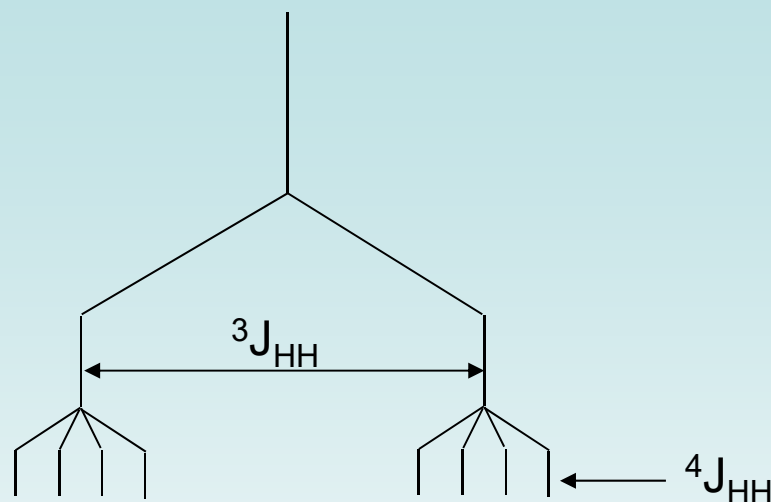
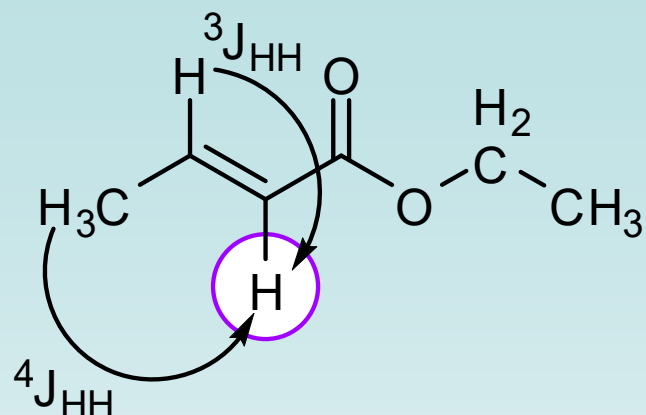


Beispiel: *trans*-Crotonsäureethylester**Doppeldublett (dd)**

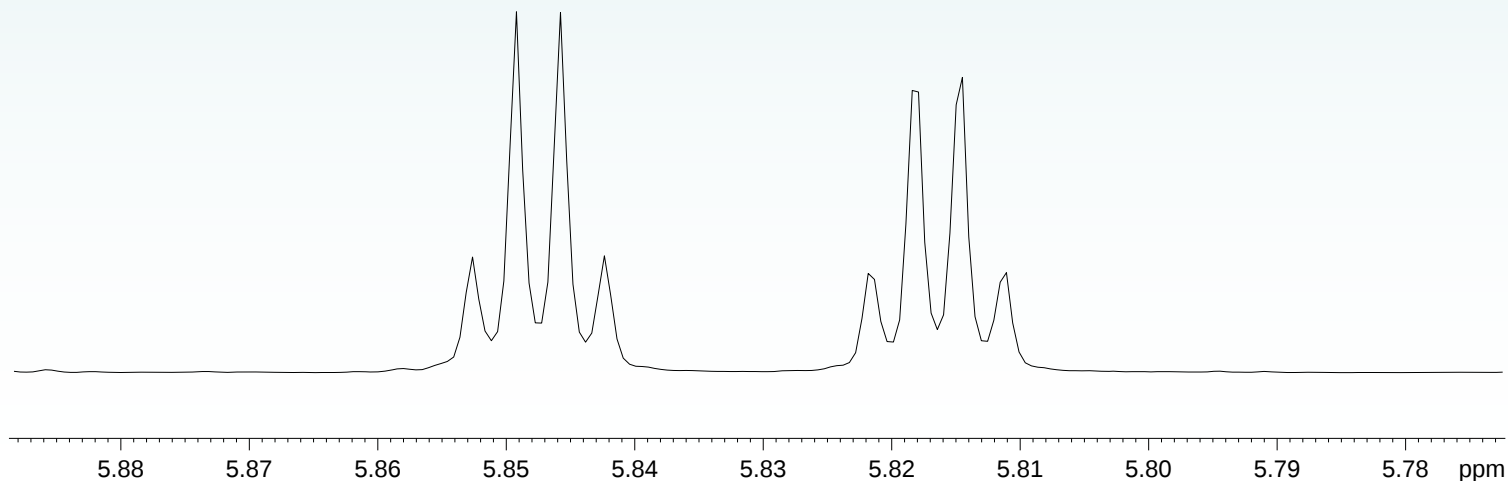
Beispiel: *trans*-Crotonsäureethylester



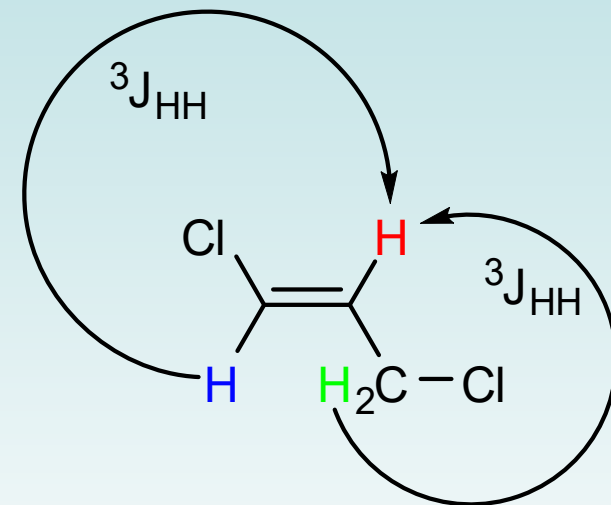
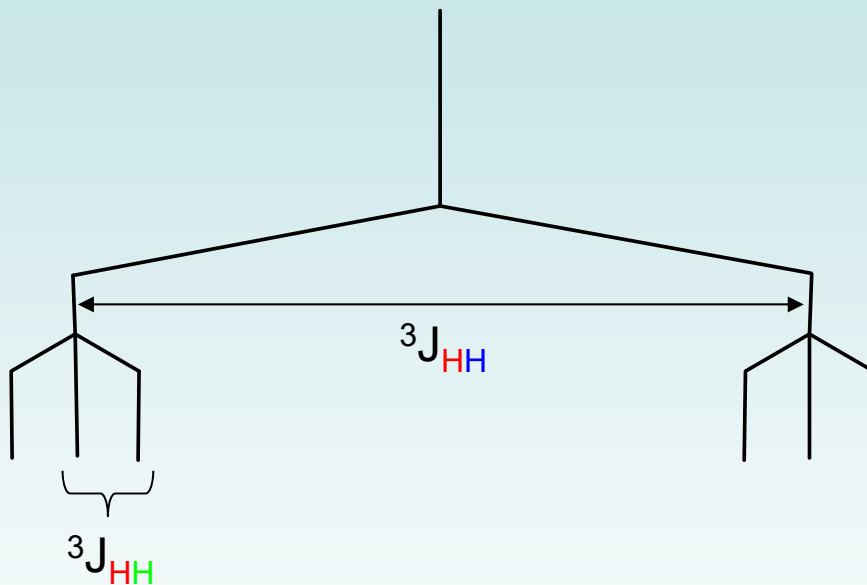
Beispiel: *trans*-Crotonsäureethylester



Durch die Kopplung mit den beiden unterschiedlichen Protonenarten entsteht ein **Dublett von Quartetts (dq)**



Weiteres typisches Beispiel: Das **Dublett von Triplets (dt)**

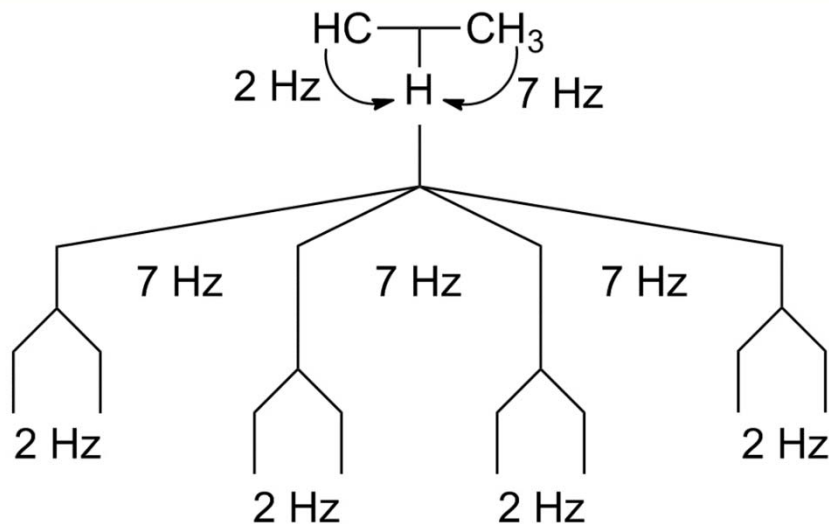


1,3-Dichlorprop-1-en

Es gibt keine Reihenfolge der Kopplungen, denn Kopplungen zwischen Spins sind immer zeitgleich wirksam!

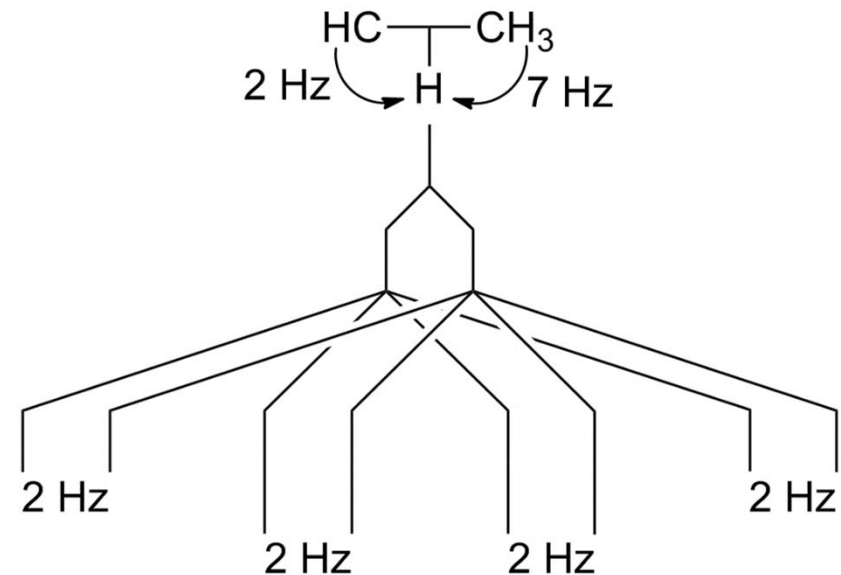
Soll ein Kopplungsmuster analysiert werden, startet man aus Gründen der Übersichtlichkeit am Besten indem man zunächst die größte Kopplung betrachtet und nachfolgend die kleineren Kopplungen.

Im folgenden Beispiel ist zu sehen, dass ein Quartett von Dubletts dasselbe Kopplungsmuster ergibt, wie ein Dublett von Quartetts. Die Abbildungen zeigen aber auch, dass das Quartett von Dubletts in der Darstellung des Musters viel übersichtlicher ist:



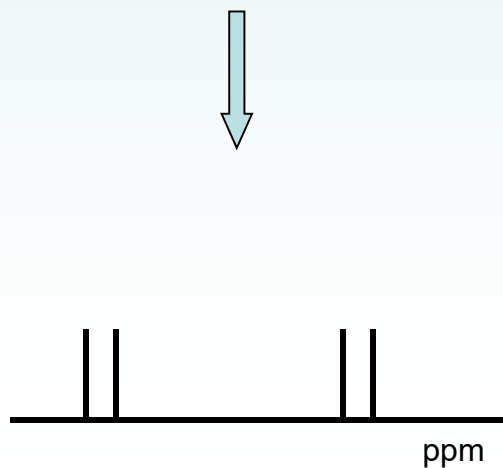
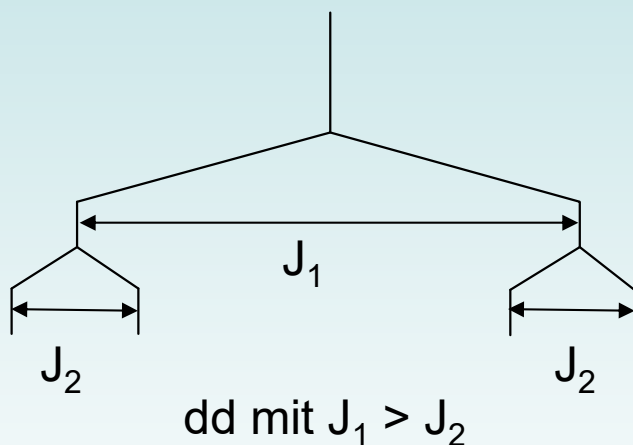
Quartett von Dubletts

=

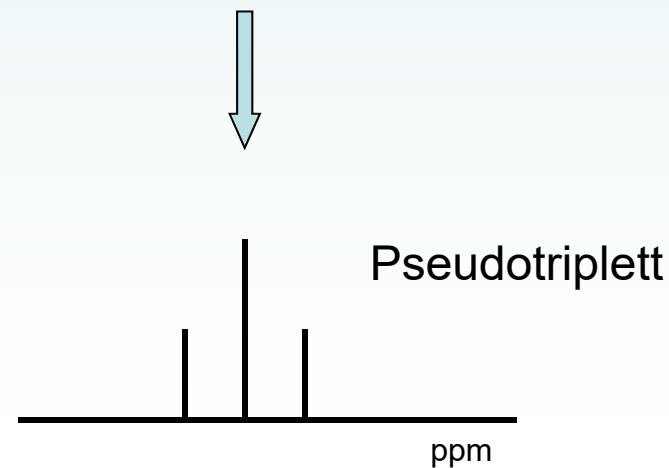
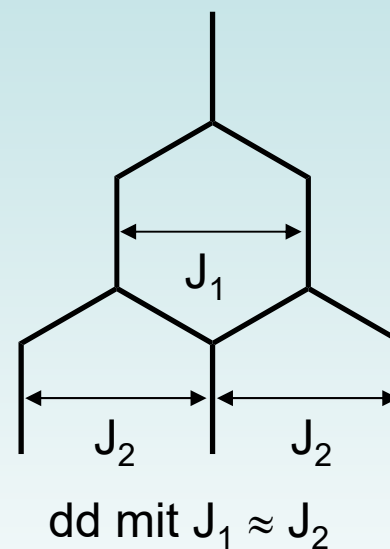


Dublett von Quartetts

Je nach Größe der Kopplungskonstanten können sich einzelne Peaks im Kopplungsmuster überlagern, was Signale vortäuschen kann, die real gar nicht vorliegen.

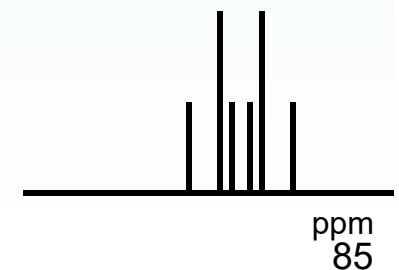
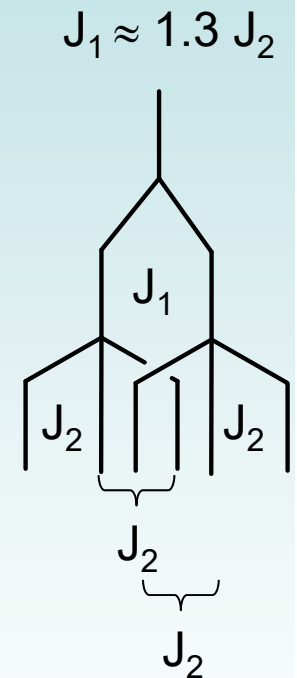
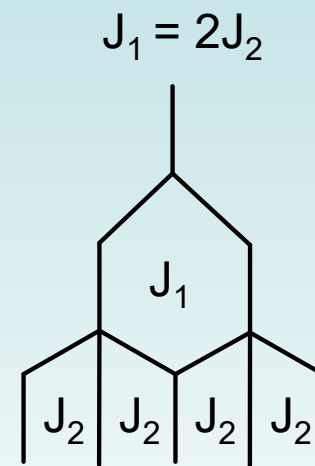
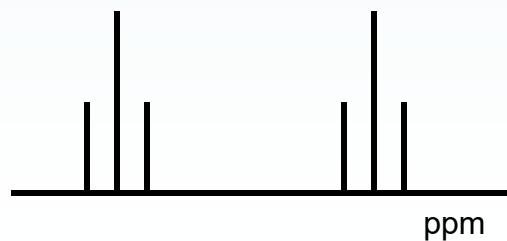
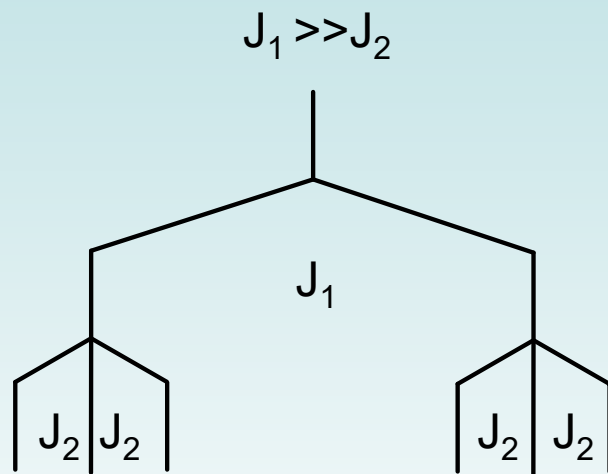
Beispiel: Entstehung eines Pseudotriplets

Spektren



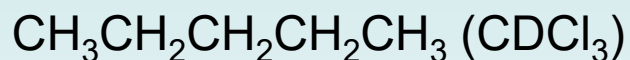
Weiteres Beispiel:

Veränderung eines Dubletts von Triplets mit Variation der Kopplungskonstanten

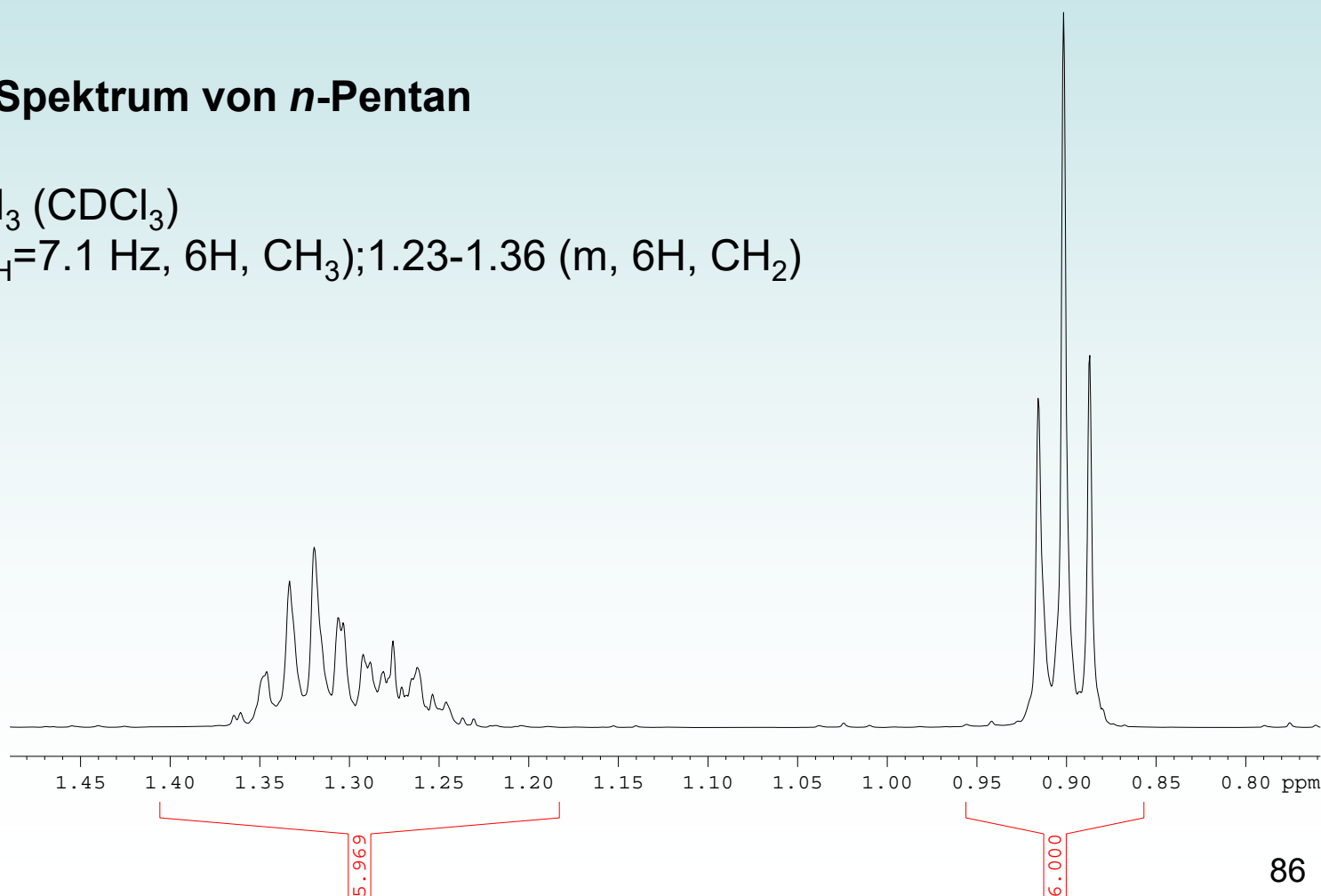


Werden die Kopplungsmuster aufgrund der Kopplung zu vieler nicht äquivalenter Protonen zu komplex oder überlagern sich viele Signale, so ist die einfache Ermittlung der Kopplungskonstanten nicht mehr möglich. Die sich ergebenden Kopplungsmuster werden dann einfach zusammenfassend als Multiplett (m) bezeichnet und die Kopplungskonstanten werden weggelassen.

Beispiel: ^1H -NMR Spektrum von *n*-Pentan



$\delta(\text{ppm})$: 0.90 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$, 6H, CH_3); 1.23-1.36 (m, 6H, CH_2)



Liegt die **Kopplungskonstante** J_{12} in der **Größenordnung der Differenz der Absorptionsfrequenzen** $\nu_1 - \nu_2$ der Kerne 1 und 2, so spricht man von **starker Kopplung** und die sich ergebenden Spektren werden als **Spektren höherer Ordnung** bezeichnet.

Mit Größenordnung ist gemeint, dass $\nu_1 - \nu_2$ maximal 10mal so groß ist wie J_{12} . Das ist aber nur ein sehr grober Anhaltspunkt.

Spektren höherer Ordnung zeichnen sich im Erscheinungsbild durch Kopplungsmuster aus, die mit den zuvor besprochenen Methoden (n+1-Regel) nicht in Einklang zu bringen sind. Zudem verschieben sich in solchen Spektren die Schwerpunkte der beobachteten Signale, sodass die exakten chemischen Verschiebungen der Protonen nicht mehr einfach aus dem Spektrum abgelesen werden können!

Spektren dieser Art lassen sich praktisch nur noch mit Hilfe von iterativen Verfahren am Computer auswerten. Die benötigte Software ist heute in jedem professionellen NMR-Programmpaket enthalten.

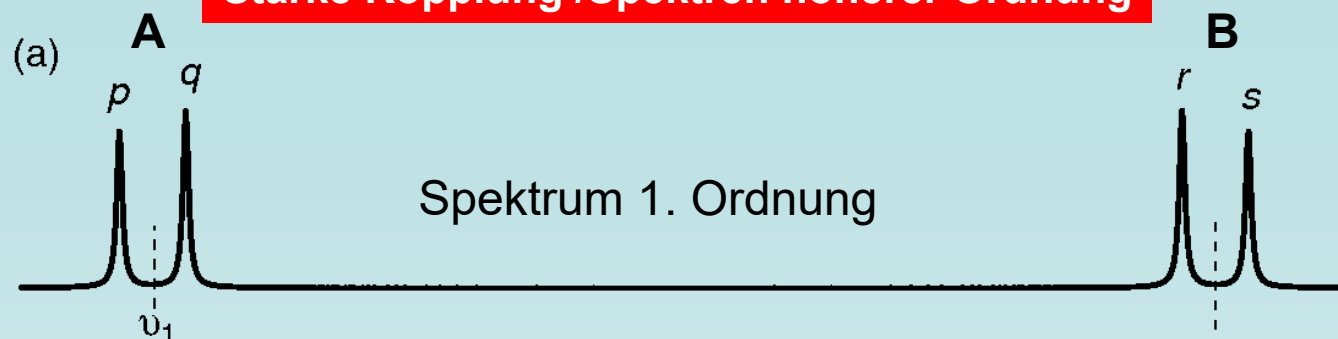
Das Auftreten von Spektren höherer Ordnung lässt sich oft dadurch unterdrücken, dass die Spektren auf einem Hochfeld-NMR-Spektrometer (d.h. $\nu_H \geq 500$ MHz) gemessen werden. Da der Abstand $\nu_1 - \nu_2$ (Differenz der Frequenzen!) mit wachsendem Magnetfeld B_0 größer wird, während die Kopplungskonstante J_{12} konstant bleibt, da sie eine vom Magnetfeld unabhängige Molekülkonstante ist.

¹H-NMR-Spektren

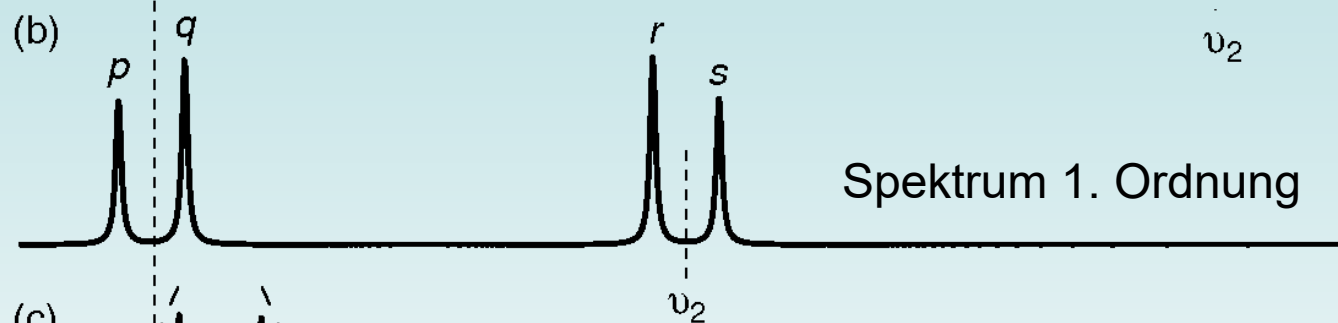
Starke Kopplung /Spektren höherer Ordnung

Beispiel:

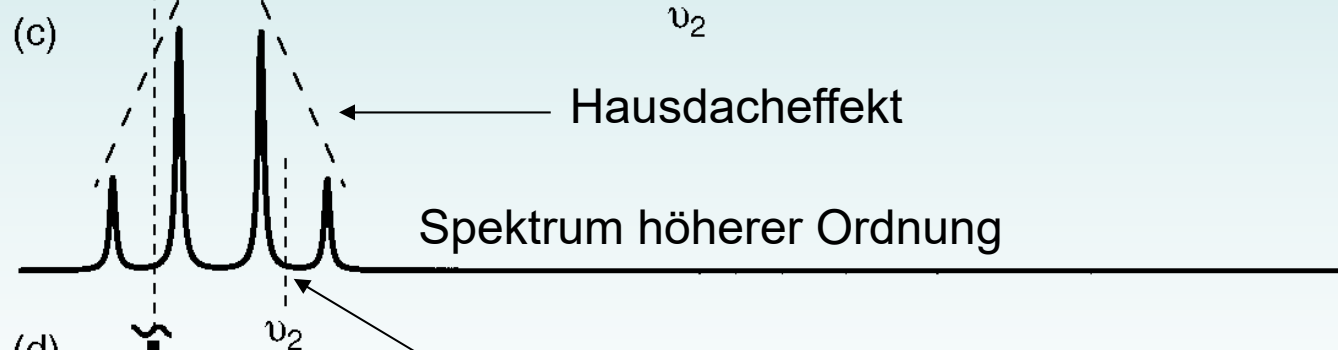
$$\nu_1 - \nu_2 \gg J_{12}$$



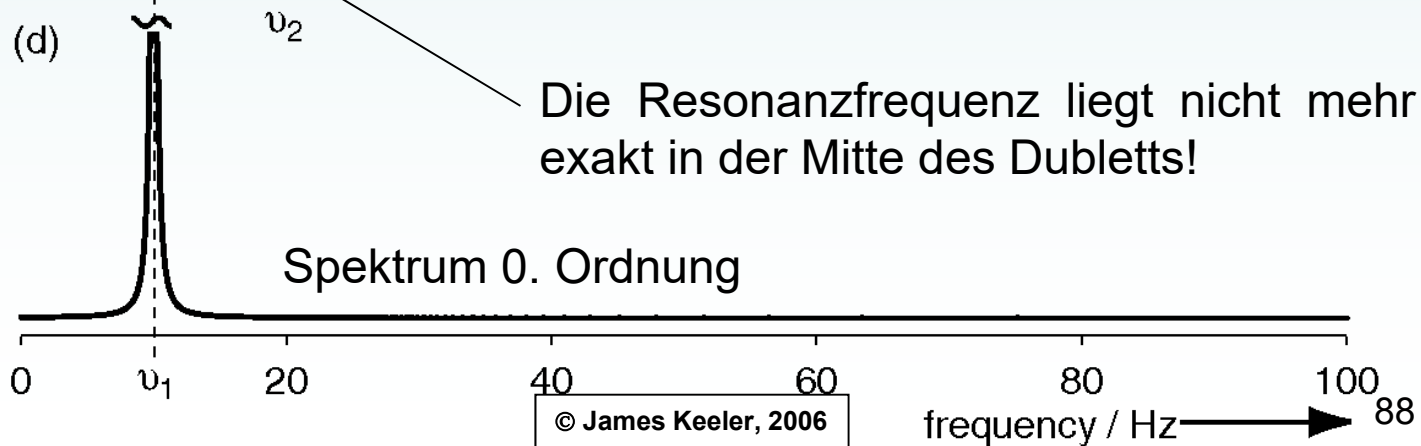
$$\nu_1 - \nu_2 > J_{12}$$



$$\nu_1 - \nu_2 \approx J_{12}$$



$$\nu_1 - \nu_2 < J_{12}$$

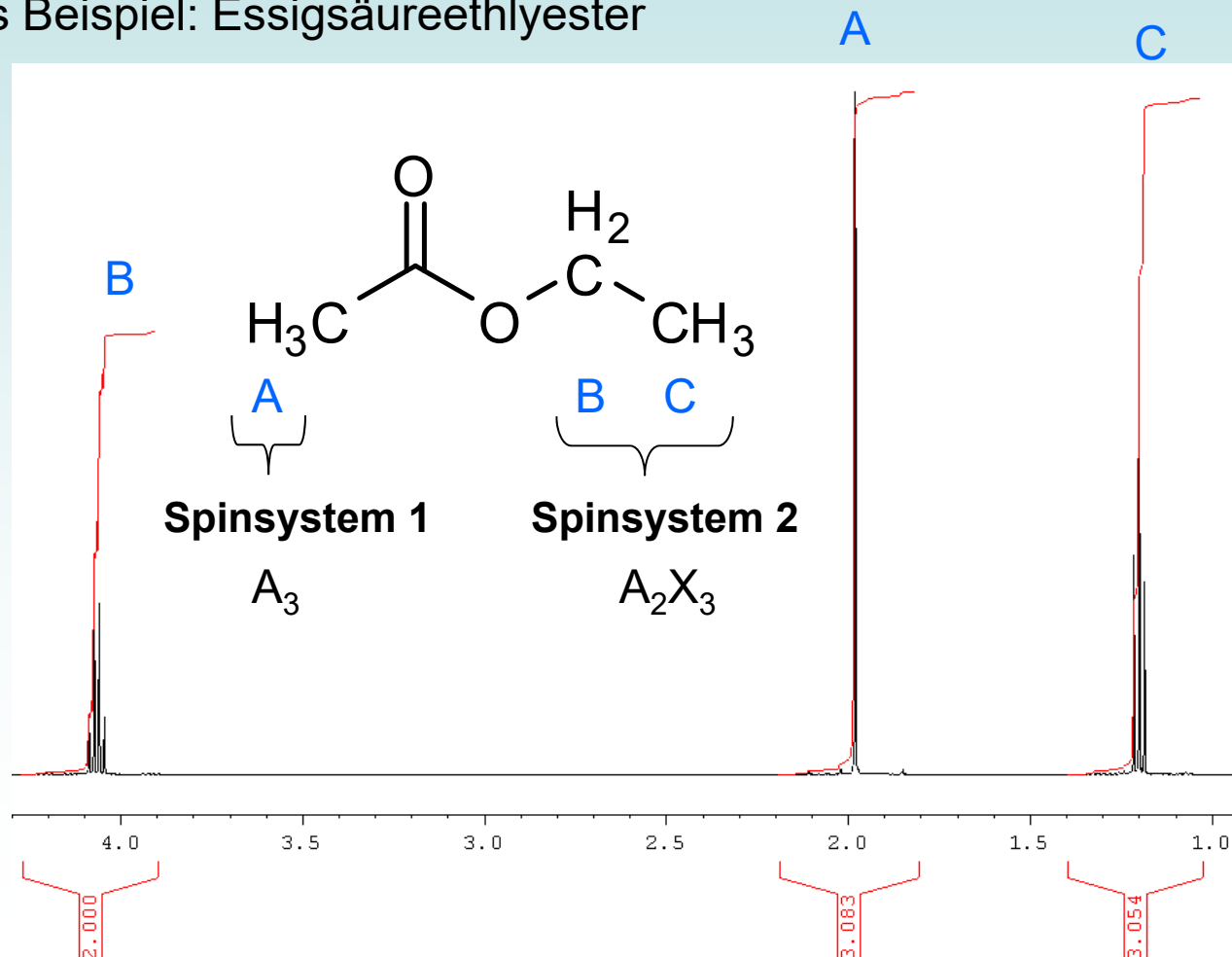


Defintion: Spinsystem

Eine Menge von miteinander koppelnden Spins (z.B. die Protonen einer Ethylgruppe)

Enthält ein Molekül mehrere Spinsysteme, so lässt sich das resultierende Spektrum in mehrere Teilspektren gliedern.

Ein einfaches Beispiel: Essigsäureethylester



Nomenklaturregeln für Spinsysteme

- Chemisch nicht äquivalente Kerne werden mit verschiedenen Buchstaben des Alphabets gekennzeichnet. Wenn möglich erfolgt die Bezeichnung beginnend mit A von höchster Frequenz zu niedrigster Frequenz der Kerne des Spinsystems.
- Liegen mehrere chemisch äquivalente Kerne vor (z.B. Protonen einer Methylgruppe), so werden alle unter einem Buchstaben zusammengefasst und die Anzahl wird als Index an den Buchstaben angehängt.
- Ist der Betrag der Differenz der Absorptionsfrequenzen $\Delta\nu$ koppelnder Kerne sehr viel größer als der Wert der Kopplungskonstanten J (d. h. $\Delta\nu \gg J$), dann wählt man Buchstaben, die auch im Alphabet weit auseinander stehen. (z.B. A und X). Umgekehrt wählt man im Falle von $\Delta\nu \approx J$ Buchstaben, die sehr nah beieinander stehen (z.B. A und B).

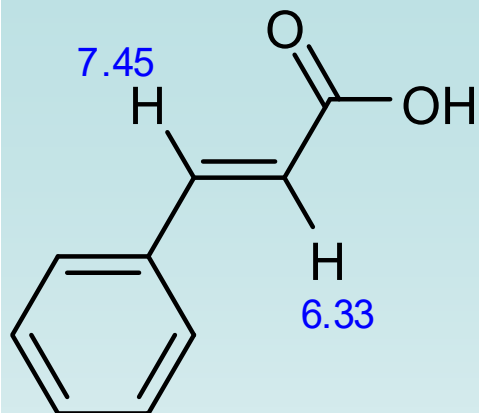
Man beachte, dass **J eine molekülspezifische Konstante** ist, während $\Delta\nu$ von der Stärke des angewendeten Magnetfeldes B_0 abhängt.

⇒ Die Bezeichnung der Spinsysteme kann sich in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke ändern!

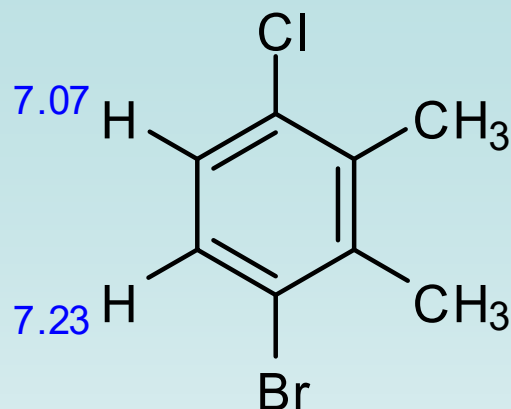
¹H-NMR-Spektren

Nomenklatur der Spinsysteme

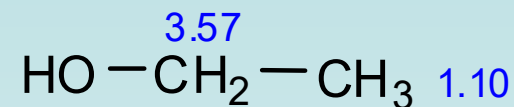
Beispiele (500 MHz-NMR):



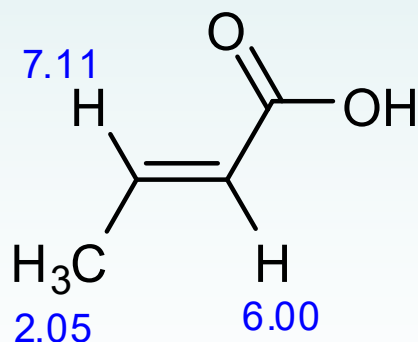
Zimtsäure
AX-Spinsystem



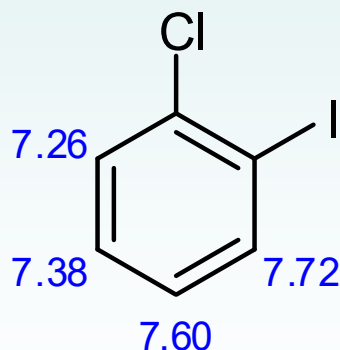
1-Brom-4-chlor-2,3-dimethylbenzol
AB-Spinsystem



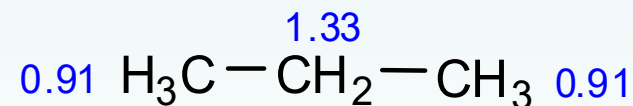
Ethanol
 A_2X_3 -Spinsystem



trans-Crotonsäure
 AMX_3 -Spinsystem



1-Chlor-2-Iodbenzol
ABLM-Spinsystem



Propan
 A_2M_6 -Spinsystem

Chemische und magnetische Äquivalenz**Definition: Chemische Äquivalenz**

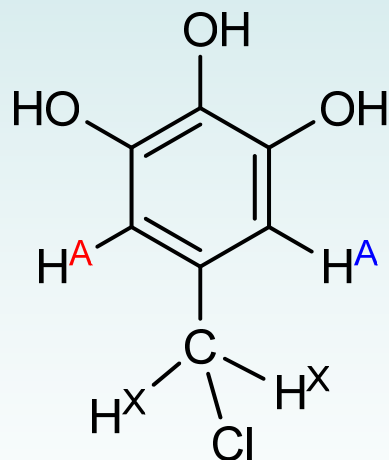
Zwei Kerne i und k sind chemisch äquivalent, wenn sie die gleiche Resonanzfrequenz aufweisen.

Definition: Magnetische Äquivalenz

Zwei Kerne i und k sind magnetisch äquivalent, wenn

- sie chemisch äquivalent sind ($\nu_i = \nu_k$) und
- für alle Kopplungen der Kerne i und k mit anderen Kernen l des Moleküls gilt: $J_{il} = J_{kl}$

Beispiele:

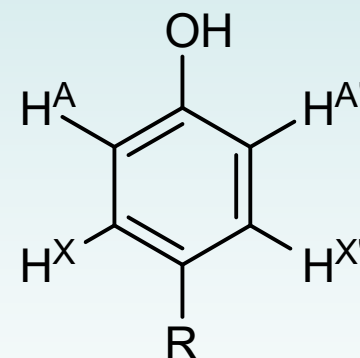


5-(Chlormethylen)-1,2,3-Trishydroxybenzol

$$J_{AX} = J_{BX}$$

$\Rightarrow H^A$ und H^B sind magn. äquivalent

$\Rightarrow A_2X_2$ -Spinsystem



R = org. Rest

p-Phenolderivate

$$J_{AX} \neq J_{A'X} ; J_{AX'} \neq J_{A'X'}$$

$\Rightarrow H^A$ und $H^{A'}$ bzw. H^X und $H^{X'}$ sind nicht magnetisch äquivalent!

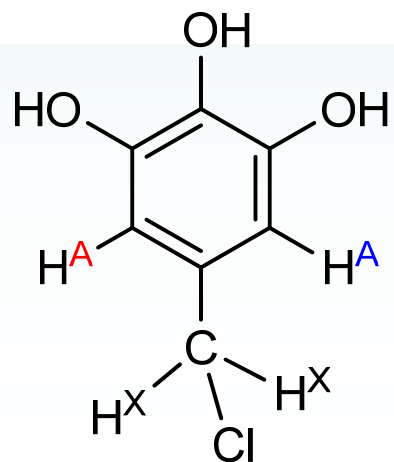
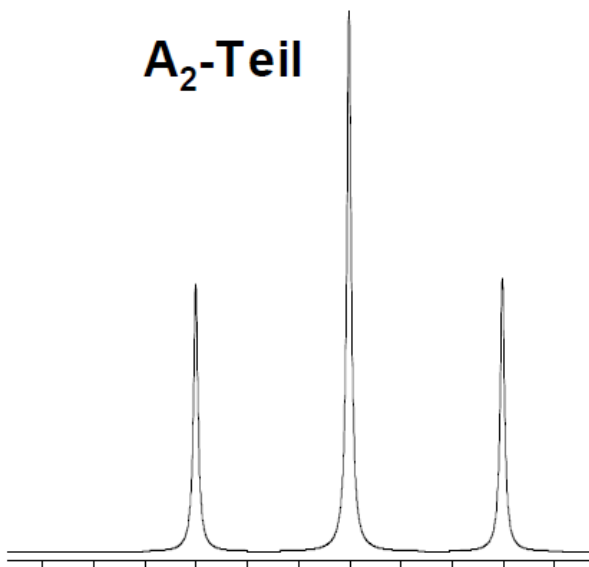
$\Rightarrow AA'XX'$ -Spinsystem

Magnetisch inäquivalente Kerne sind immer stark miteinander gekoppelt!

Magnetische Inäquivalenz führt zu starker Kopplung

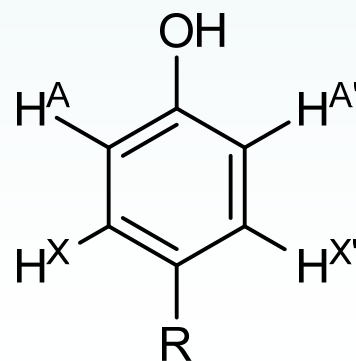
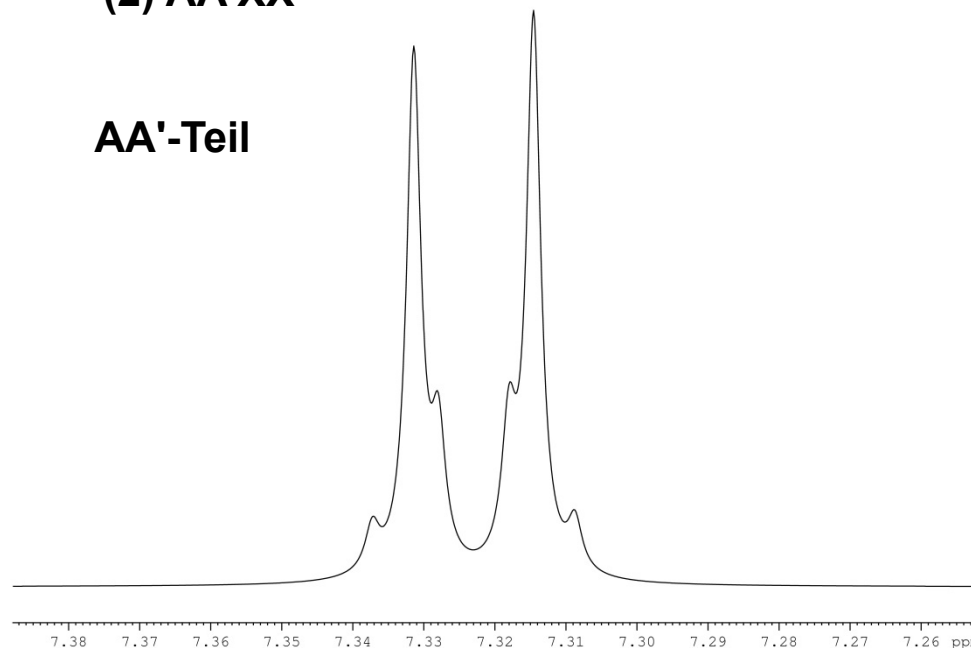
(1) A_2X_2

A_2 -Teil



(2) $AA'XX'$

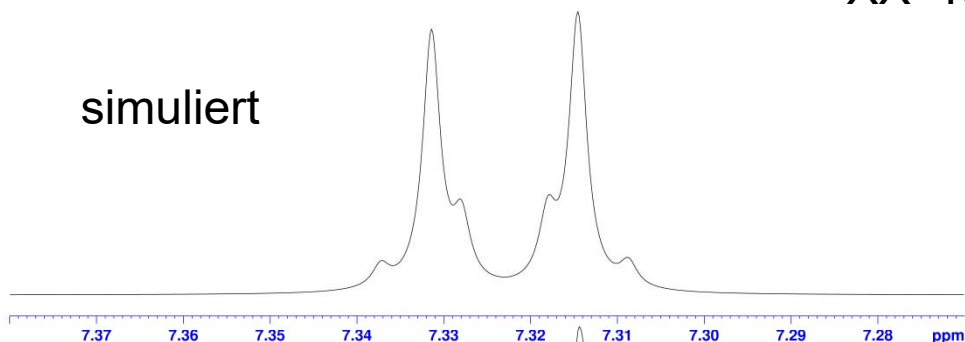
AA' -Teil



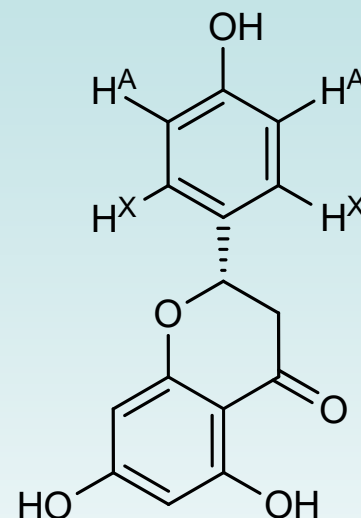
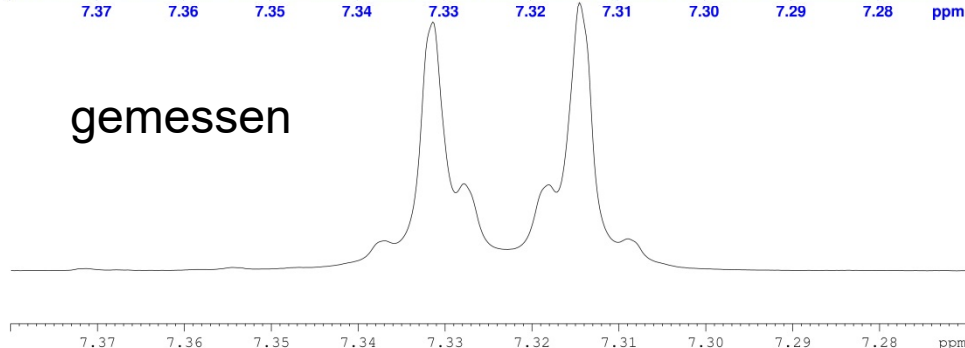
Bei magnetischer Inäquivalenz werden die Kopplungskonstanten durch Simulation der Spektren ermittelt.

XX'-Teil

simuliert



gemessen

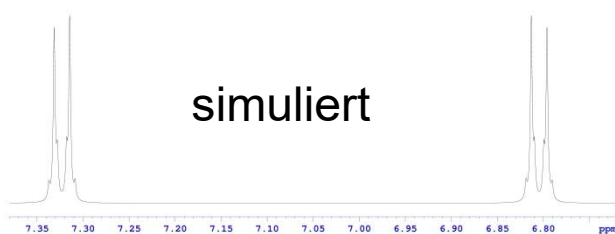


Narigenin

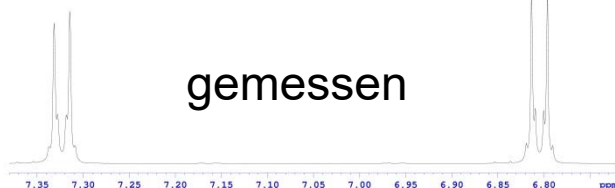
XX'

AA'

simuliert



gemessen



→

$$\begin{aligned} {}^3J_{AX} &= {}^3J_{A'X'} = 8.5 \text{ Hz} \\ {}^4J_{AA'} &= {}^4J_{XX'} = 2.3 \text{ Hz} \\ {}^5J_{AX'} &= {}^5J_{A'X} = 0 \text{ Hz} \end{aligned}$$

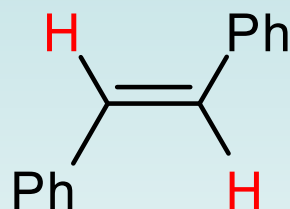
Ob Protonen einer Struktureinheit (z.B. einer Methyl- oder Methylengruppe oder einer Olefineinheit) messbar miteinander koppeln hängt von ihrer Verknüpfung über Symmetrieelemente ab.

Sind die Protonen durch Drehung um eine Symmetrieachse des Moleküls ineinander überführbar, so nennt man sie **homotop**. Sie haben dann exakt dieselbe Resonanzfrequenz, d.h. sie sind **isochron**.

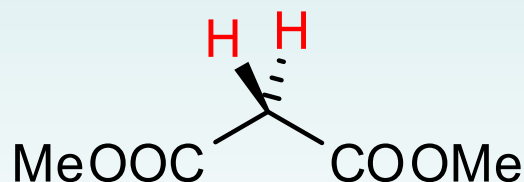
Beispiele:

Achtung!

Der Begriff homotop beschreibt das Verhältnis von Protonen zueinander. Er kann **nie** auf ein einzelnes Proton angewendet werden!



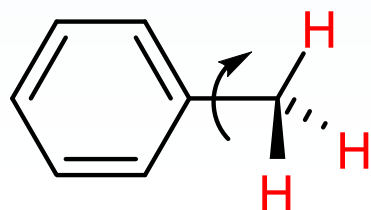
(*E*)-1,2-Diphenylethen (*trans*-Stilben)



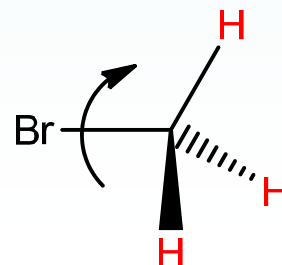
Malonsäuredimethylester

Auch die Protonen einer Gruppe, die durch eine schnelle Drehung um eine C-C-Bindung ineinander überführt werden können sind quasi **homotop** und damit **isochron**. Dieses Kriterium trifft vor allem auf **Methylgruppen** zu.

Man vergleiche dazu:



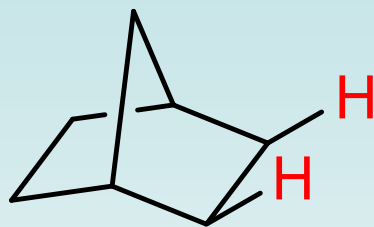
Toluol
(quasi homotop)



Methylbromid
(homotop)

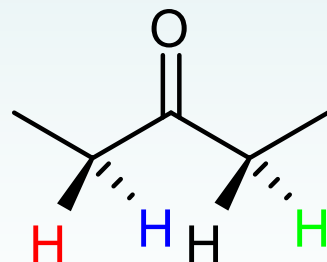
Sind zwei Protonen **nur** durch Spiegelung ineinander überführbar, so bezeichnet man sie als **enantiotop**. Auch diese Protonen sind **isochron**. **Ausnahme:** Die Verbindung ist in einem chiralen Lösungsmittel gelöst. In diesem Fall ergeben sich auch für enantiotope Protonen separate Signale. Die Protonen sind dann **anisochron**.

Beispiele:



Bicyclo[2.2.1]heptan (Norbornan)

Pentan-3-on



H $\longleftrightarrow$ H enantiotop

H $\longleftrightarrow$ H enantiotop

H $\longleftrightarrow$ H homotop

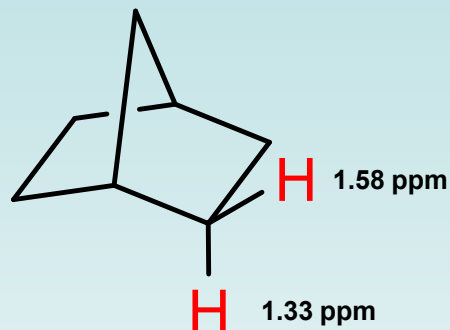
H $\longleftrightarrow$ H homotop

H $\longleftrightarrow$ H enantiotop

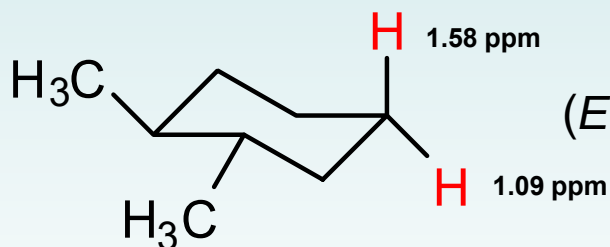
H $\longleftrightarrow$ H enantiotop

Sind die Protonen einer Struktureinheit weder durch Drehung noch durch Spiegelung ineinander überführbar, so bezeichnet man sie als **diastereotop**. Diastereotope Protonen unterscheiden sich in ihrer Resonanzfrequenz; sie sind **anisochron**. Als Folge daraus ist ihre Kopplung in der Regel im Spektrum nachweisbar.

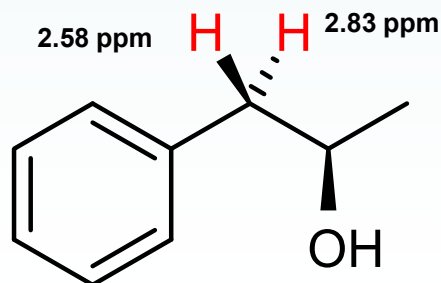
Beispiele:



Bicyclo[2.2.1]heptan (Norbornan)



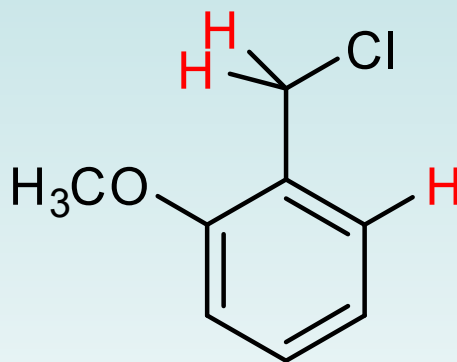
(E)-1,2-Dimethylcyclohexan



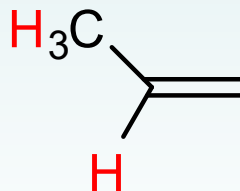
(R)-1-Phenylpropan-2-ol

Gehören die Protonen zu unterschiedlichen Struktureinheiten eines Moleküls (z.B. zu einer Methylgruppe und einer Methylengruppe wie beim Ethanol), so bezeichnet man sie als **heterotop**. Heterotope Protonen sind praktisch immer **anisochron** und koppeln miteinander, wenn sie nicht zu weit voneinander entfernt sind.

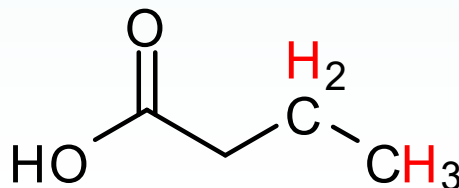
Beispiele heterotrope Protonen:



1-(Chlormethyl)-2-methoxybenzol

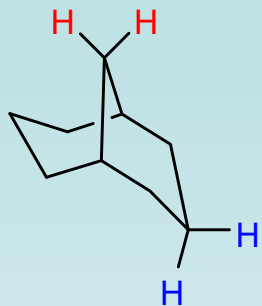


1-Propen

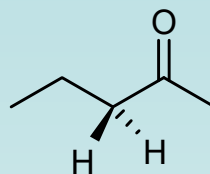


Buttersäure

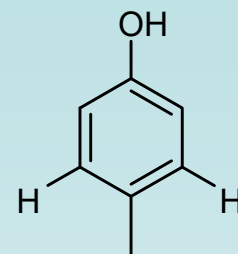
Übung



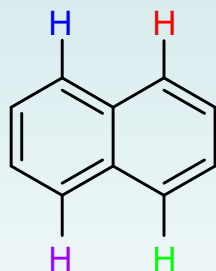
Bicyclo[3.3.1]nonan



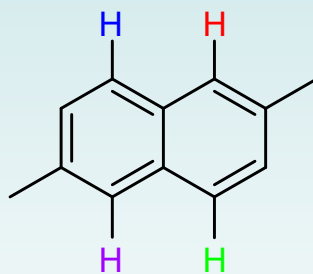
2-Pentanon



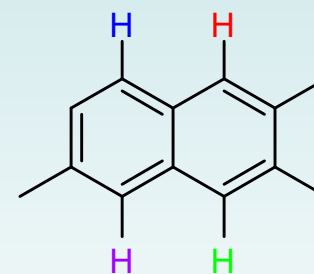
p-Cresol



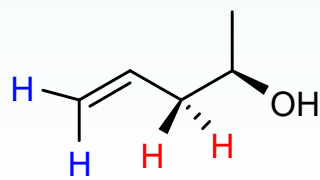
Naphtalin



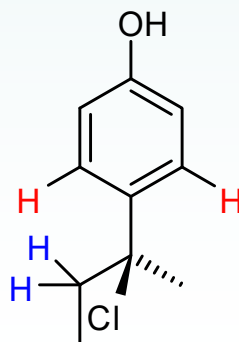
2,6-Dimethylnaphthalin



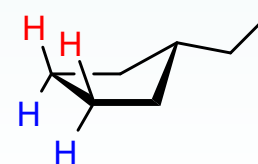
2,3,6-Trimethylnaphthalin



4-Penten-2-ol

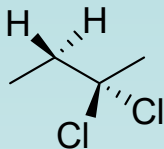


4-(2-Chlorobutan-2-yl)phenol

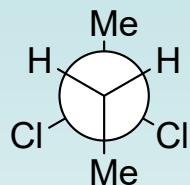


Ethylcyclopentan

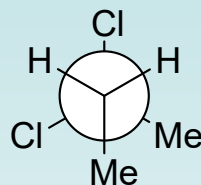
Protonen einer CH₂-Gruppe in einem achiralen Molekül.



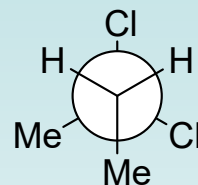
2,2-Dichlorbutan



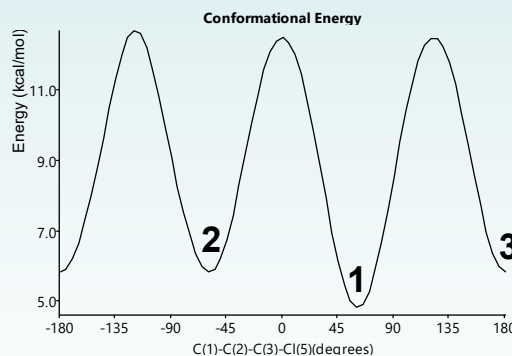
Rotamer 1



Rotamer 2



Rotamer 3

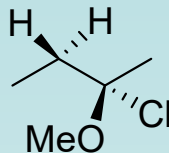


Energieprofil der Rotamere

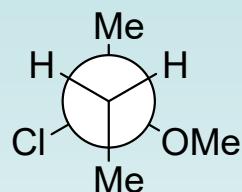
Im energetisch günstigsten Rotamer **1** haben die beiden Protonen dieselbe chemische Umgebung. Die Rotamere **2** und **3** haben die gleiche Energie, sind aber energetisch ungünstiger als Rotamer **1**. Es stellt sich durch die sehr schnelle Rotation um die zentrale C-C-Bindung eine mittlere chemische Verschiebung ein, die für beide Protonen gleich ist.

Kopplung und Molekülsymmetrie

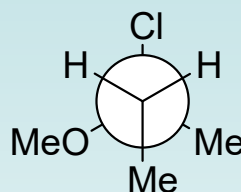
Warum sind die Protonen einer CH_2 -Gruppe in der Nähe eines Stereozentrums diastereotop?



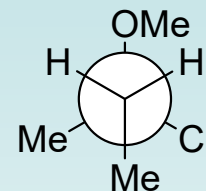
(S)-2-Chloro-2-methoxybutan



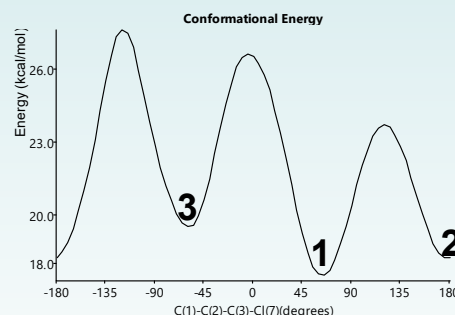
Rotamer 1



Rotamer 2



Rotamer 3



Energieprofil der Rotamere

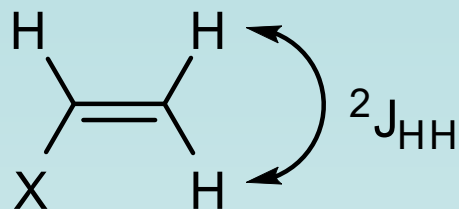
Da Rotamer **1** energetisch günstiger ist als **2**, das wiederum günstiger ist als **3**, ist im zeitlichen Mittel der Anteil von **1** größer als der von **2** und **3**. Der Anteil von **2** ist größer als der Anteil von **3**. Die Umgebung der H-Atome unterscheidet sich in allen Rotameren. Auch bei einer schnellen Rotation um die C-C-Bindung ist im zeitlichen Mittel die chemische Umgebung der beiden H-Atome verschieden, sodass sie unterschiedliche chemische Verschiebungen haben.

Die Größe der Kopplung zwischen zwei Protonensorten ist von folgenden Parametern besonders stark abhängig:

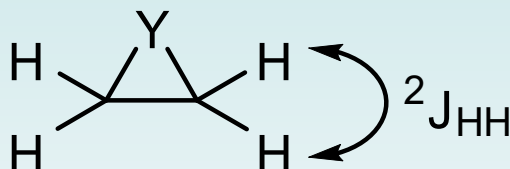
1. Anzahl der Bindungen, die zwischen den Protonen liegen (^2J , ^3J , ^4J ...)
2. Bindungs- und Torsionswinkel (Diederwinkel) → **Karplus-Kurve**
3. Anbindung der Protonen an ein aromatisches oder weitreichend konjugiertes System
→ Fernkopplungen

Geminale Kopplungen ($^2\text{J}_{\text{HH}}$)

Geminale Kopplungen beobachtet man zwischen **Protonen einer CH_2 -Gruppe**. Die geminale Kopplungskonstante ist meistens negativ, (d.h. $^2\text{J}_{\text{HH}} < 0$), was für die Auswertung der ^1H -NMR-Spektren keine Rolle spielt, da nur der Betrag der Kopplungskonstanten aus den Spektren abzulesen ist!



Der Betrag der geminalen Kopplung ist in Olefinen und Dreiringen meistens klein (Hier mit deuterierten Derivaten bestimmt! $J_{\text{HH}} = 6.514 J_{\text{HD}}$).

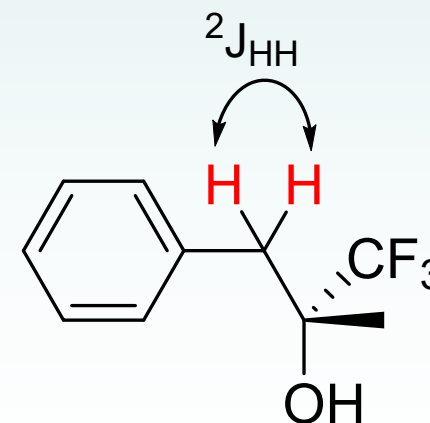
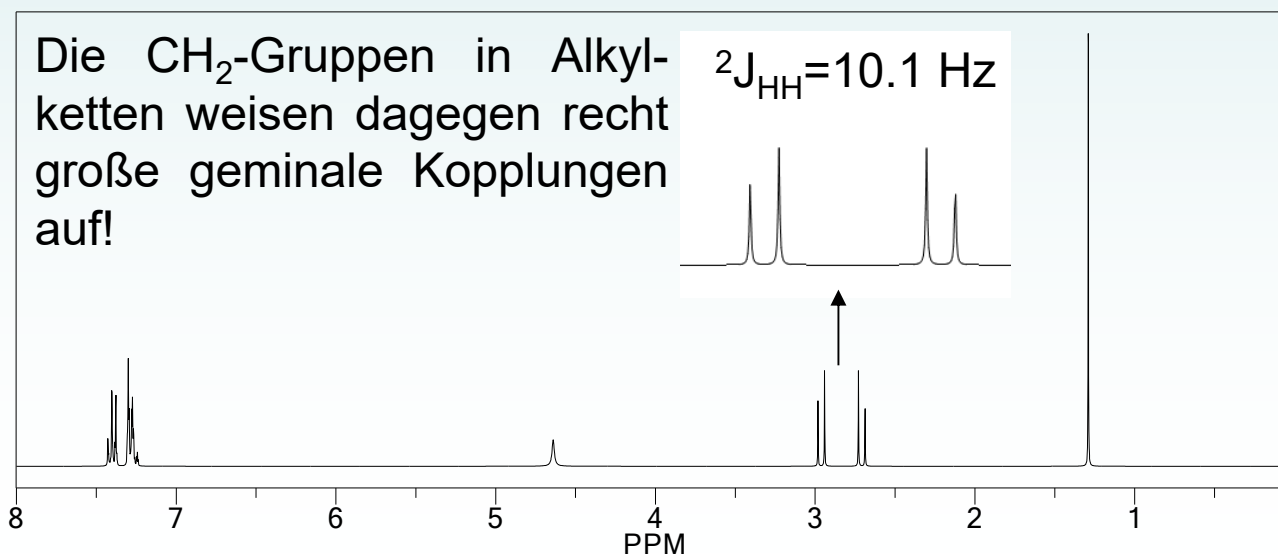


X	$^2J_{\text{HH}}$ [Hz]	EN (X)
Li	+7.1	1.0
H	+2.5	2.2
Cl	-1.4	3.0
OCH ₃	-2.0	3.5
F	-3.2	4.0

Y	$^2J_{\text{HH}}$ [Hz]	EN (Y)
CH ₂	-4.5	1.0
S	-0.4	2.2
NCH ₃	+2.1	3.0
O	+5.5	3.5

Die CH₂-Gruppen in Alkylketten weisen dagegen recht große geminale Kopplungen auf!

$$^2J_{\text{HH}} = 10.1 \text{ Hz}$$



1,1,1-Trifluor-2-methyl-3-phenylpropan-2-ol

Entscheidende Faktoren für die Größe von $^3J_{\text{HH}}$:

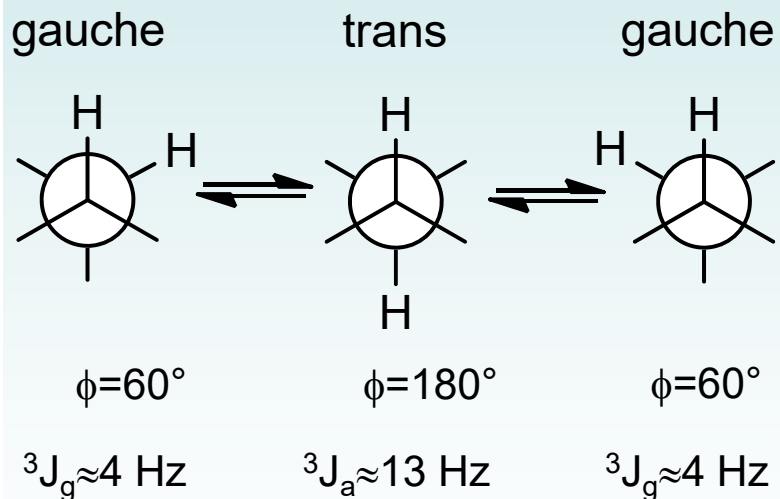
1. Der Torsionswinkel H-C-C-H
2. Substituenten

Webressource

<http://www.stenutz.eu/conf/pachler.php>

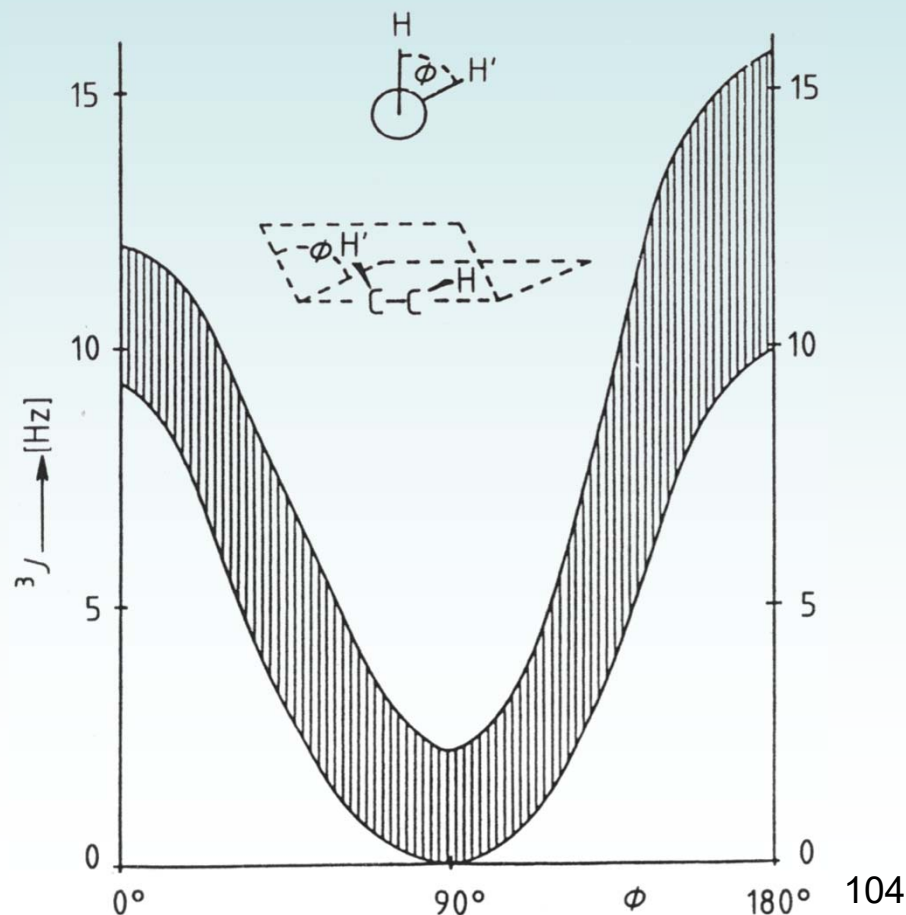
Abhängigkeit von $^3J_{\text{HH}}$ vom Torsionswinkel (Diederwinkel) ϕ :

Beispiel:



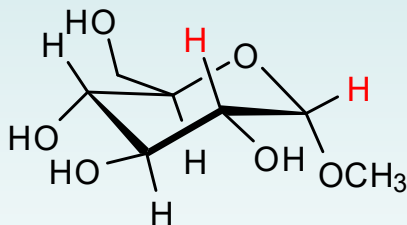
$$\Rightarrow ^3J_{\text{HH}} = 1/3(2 ^3J_g + ^3J_a) \approx 7 \text{ Hz}$$

Karplus-Kurve



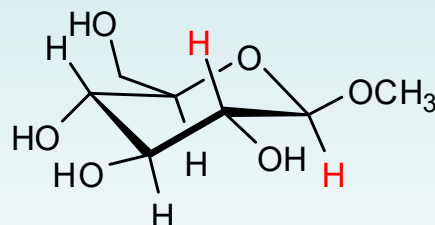
Weiteres Beispiel:

Diese beiden Anomere der D-Glucose lassen sich leicht anhand einer vicinalen Kopplung unterscheiden



$$^3J_{\text{HH}} = 3 \text{ Hz}$$

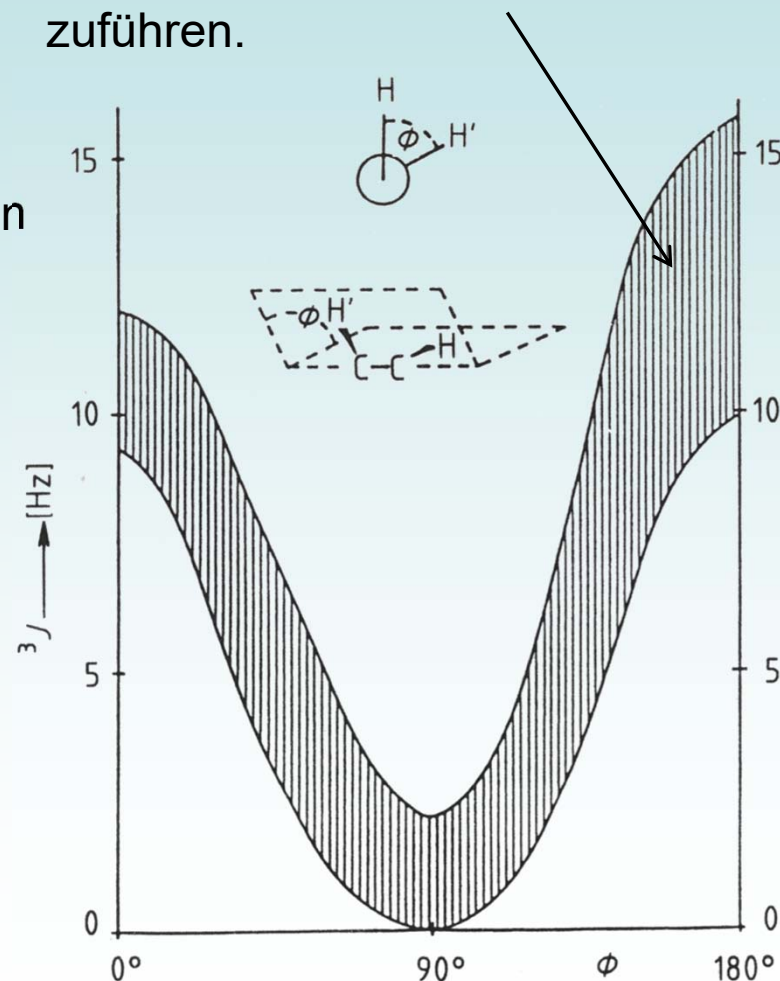
$$\phi \approx 60^\circ$$



$$^3J_{\text{HH}} = 10 \text{ Hz}$$

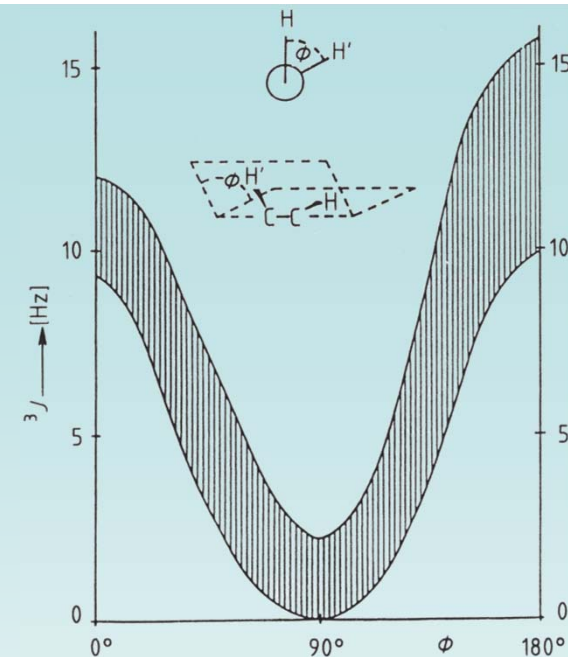
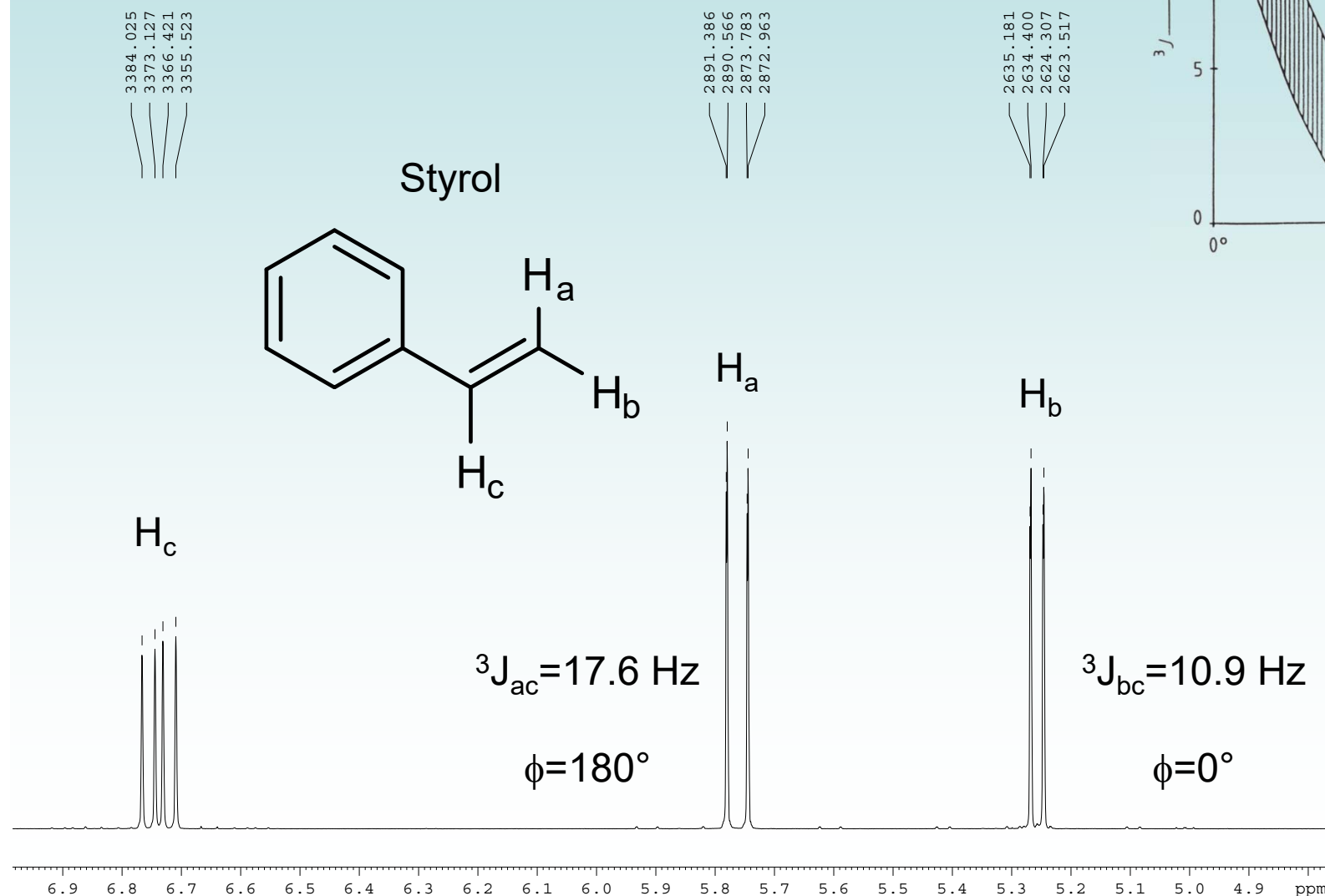
$$\phi \approx 180^\circ$$

Die Breite der Kurve ist auf die Eigenschaften (z.B. EN) der weiteren Substituenten zurückzuführen.

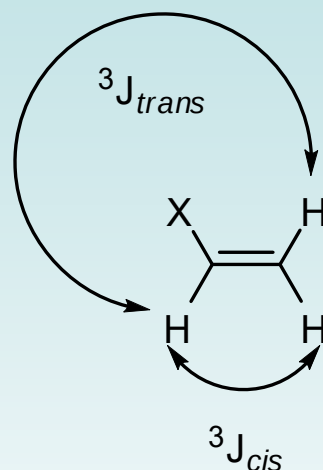


Abhängigkeit vom Torsionswinkel

Weiteres Beispiel:
cis- und *trans*-Kopplung in Olefinen



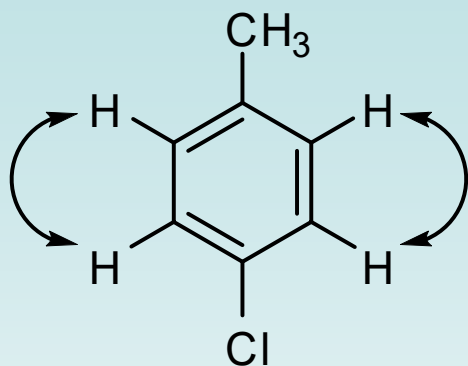
Die Größe der *cis*- bzw. *trans*-Kopplung in Olefinen hängt stark von den an der Doppelbindung gebundenen Substituenten ab:



X	$^3J_{\text{cis}}$ [Hz]	$^3J_{\text{trans}}$ [Hz]	EN
Li	19.3	23.9	1.0
H	11.6	19.1	2.2
Cl	7.3	14.6	3.0
OCH ₃	7.1	15.2	3.5
F	4.7	12.8	4.0

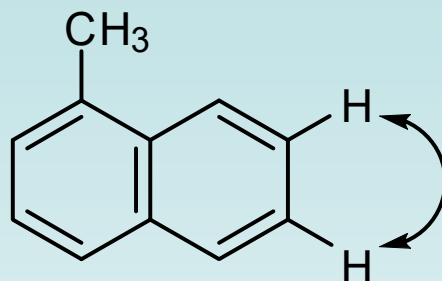
Es gilt aber generell: $^3J_{\text{trans}} > ^3J_{\text{cis}}$

In aromatischen Systemen liegt die ³J_{HH}-Kopplung zwischen 5 und 9 Hz.
Häufig findet man Werte **im Bereich von 7 Hz**.



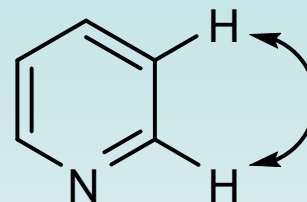
1-Chlor-4-methylbenzol

$$^3J_{HH}=7.2 \text{ Hz}$$



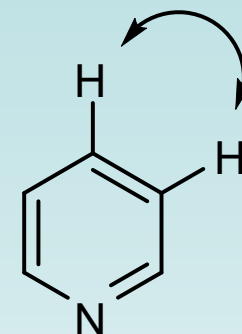
1-Methylnaphtalin

$$^3J_{HH}=6.9 \text{ Hz}$$



Pyridin

$$^3J_{HH}=4.9 \text{ Hz}$$

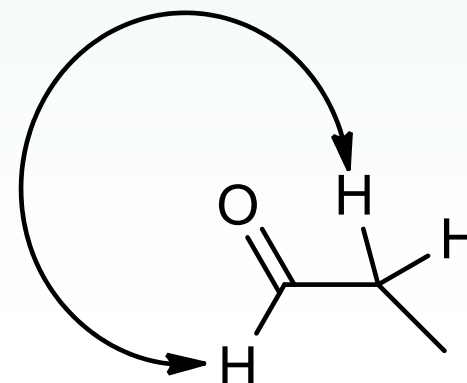
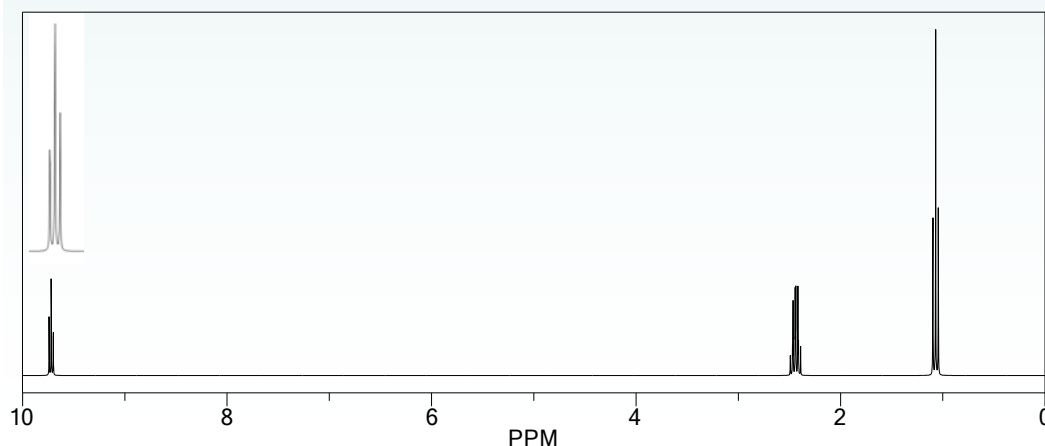


Pyridin

$$^3J_{HH}=7.7 \text{ Hz}$$

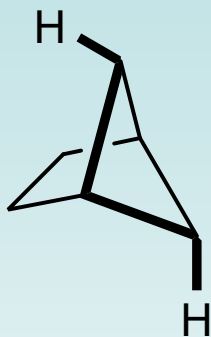
Die Formylprotonen der Aldehyde zeigen nur eine sehr kleine ³J_{HH}-Kopplung:

$$^3J_{HH}=1.4 \text{ Hz}$$



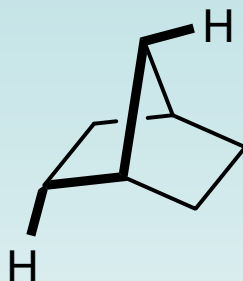
In gesättigten Systemen sind Kopplungen über mehr als 3 Bindungen meistens kleiner als 1 Hz.

Ausnahme: Moleküle mit sterisch fixierter W- bzw. M-Anordnung der koppelnden Kerne:



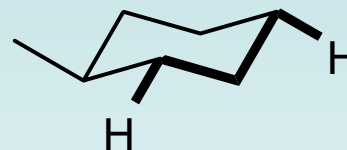
Bicyclo[2.1.1]hexan

$$^4J_{HH}=7\text{Hz}$$



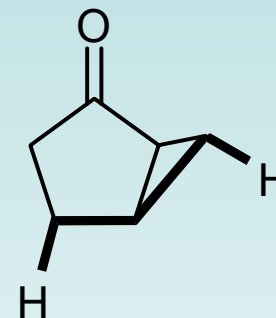
Norbornan

$$^4J_{HH}=4\text{Hz}$$



Methylcyclohexan

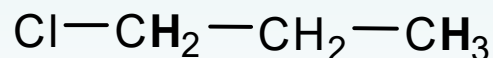
$$^4J_{HH}=7\text{Hz}$$



(5R)-Bicyclo[3.1.0]hexan-2-on

$$^4J_{HH}=7\text{Hz}$$

Zum Vergleich

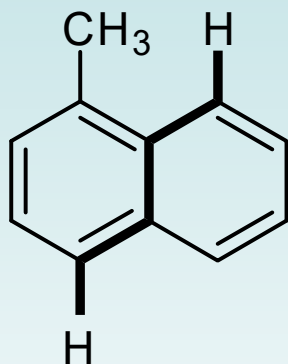


$$^4J_{HH}=0.3\text{ Hz}$$

⁴J_{HH}-Kopplungen in aromatischen Ringsystemen liegen im Bereich von 0 bis 2 Hz. Durch längere Messzeiten können sie oft sichtbar gemacht werden.

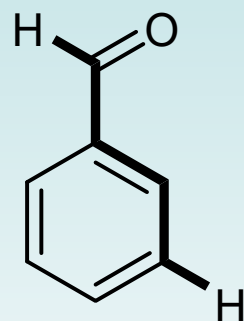
Kopplungen über 5 und mehr Bindungen lassen sich nur **sehr selten** beobachten. **Ausnahmen** findet man **praktisch nur bei ungesättigten Systemen** wie Aromaten, Alkinen und Allenderivaten.

Beispiele:



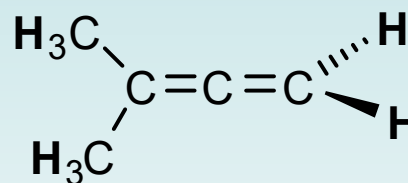
1-Methylnaphthalin

$$^5J_{\text{HH}} = 0.7 \text{ Hz}$$



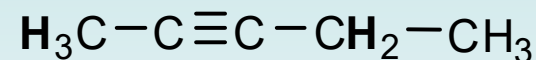
Benzaldehyd

$$^5J_{\text{HH}} = 0.4 \text{ Hz}$$



3-Methyl-1,2-butadien

$$^5J_{\text{HH}} = 3.0 \text{ Hz}$$



1-Pentin

$$^5J_{\text{HH}} = 2.6 \text{ Hz}$$

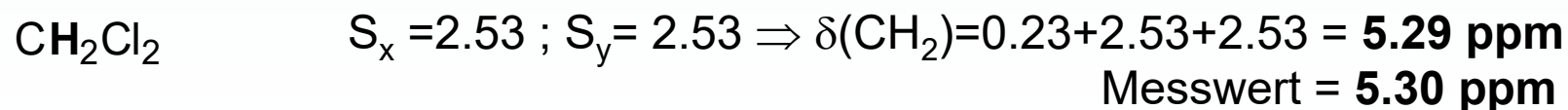
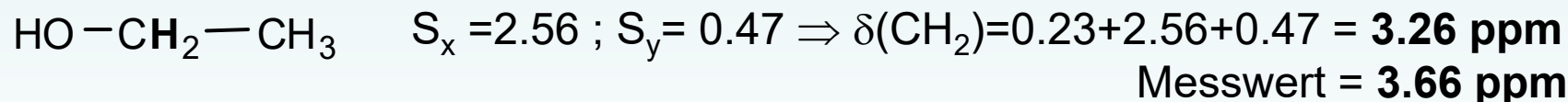
Beispiel: Alkane
(Regel von Shoolery)

$$\delta(\text{CH}_2) = 0.23 + S_x + S_y \text{ ppm}$$

für X-CH₂-Y

Substituent	<i>S</i>	Substituent	<i>S</i>
-CH ₃	0,47	-NRR'	1,57
-CF ₃	1,14	-SR	1,64
-CR=CR'R''	1,32	-I	1,82
-C≡CH	1,44	-Br	2,33
-COOR	1,55	-OR	2,36
-CONH ₂	1,59	-Cl	2,53
-COR	1,70	-OH	2,56
-C≡N	1,70	-OCOR	3,13
-C ₆ H ₅	1,83	-OC ₆ H ₅	3,23

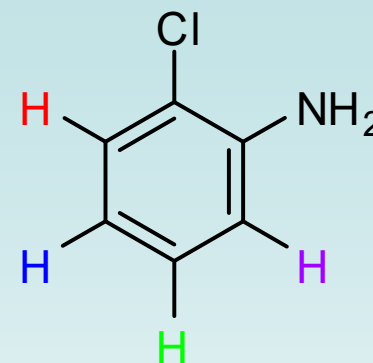
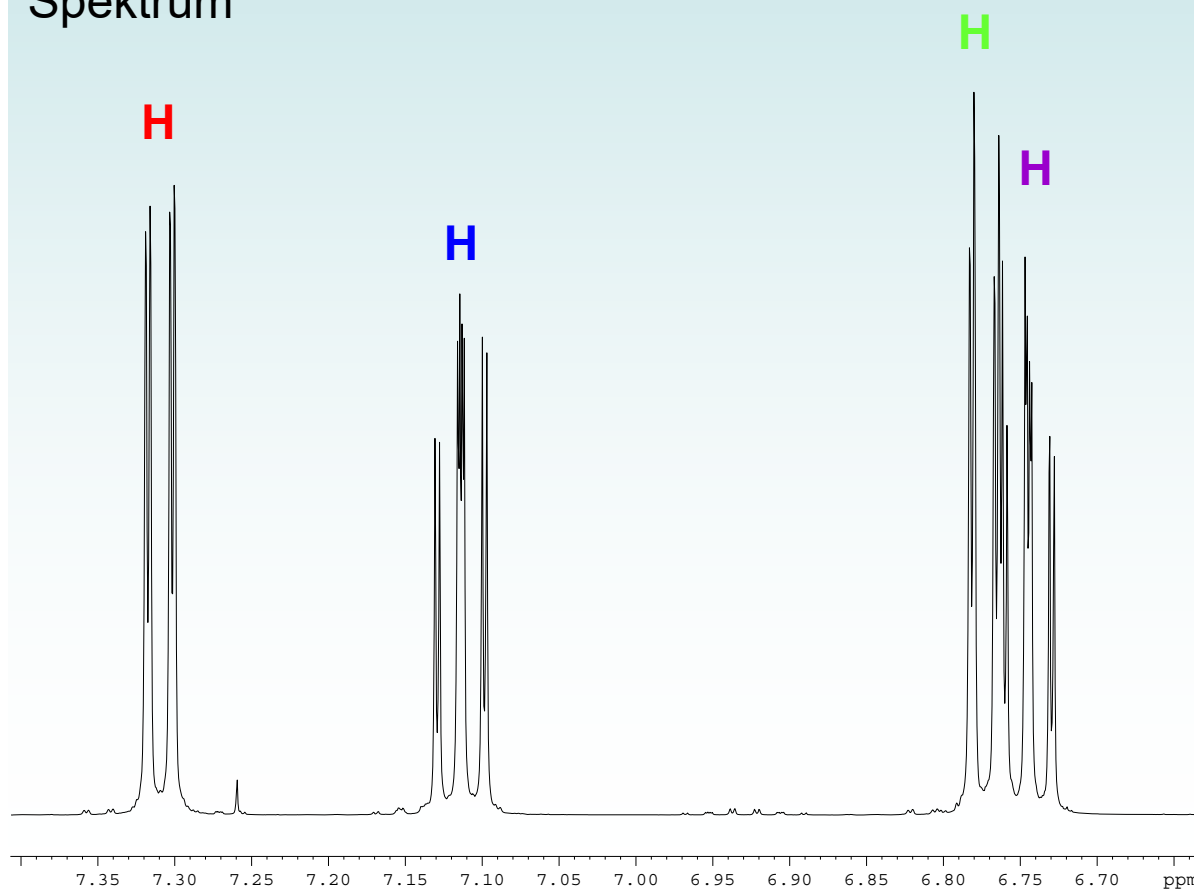
Beispiel:



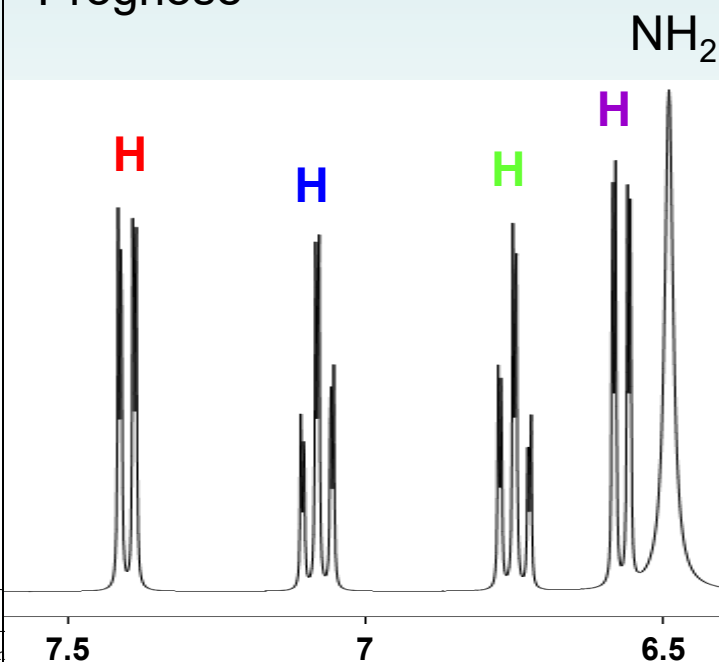
Die **moderne Prognose** erfolgt einfach mit Hilfe von speziellen Programmen wie z. B. *ACDLabs Predictor*, *ChemBioDraw Ultra*, *TopSpin*.

Ein Beispiel mit *ChemDraw*:

Spektrum

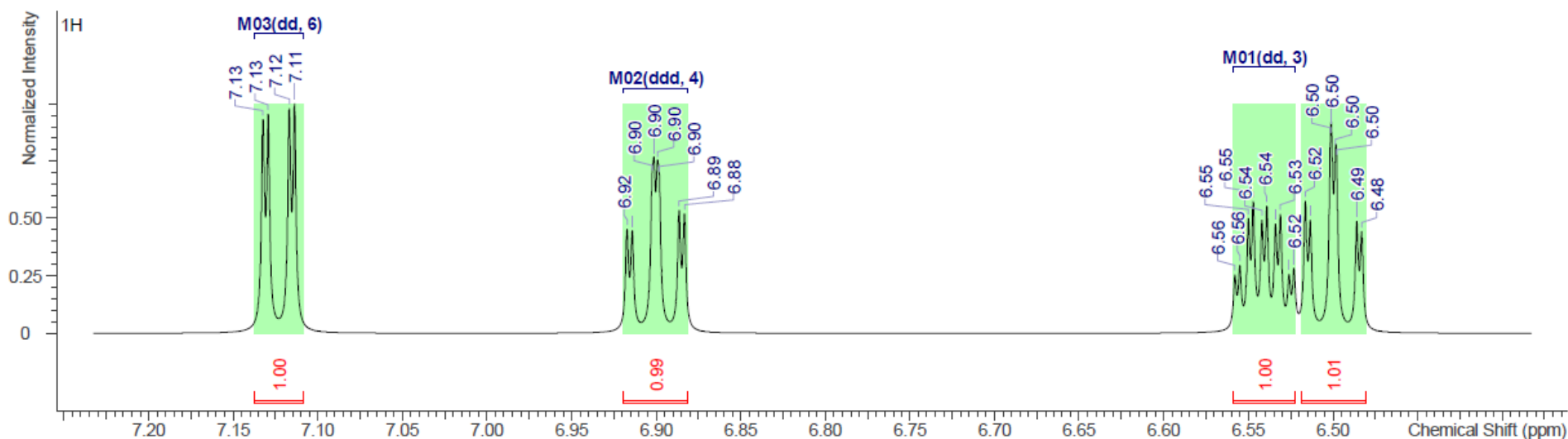
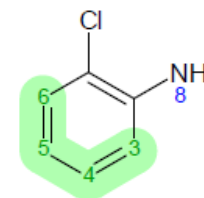


Prognose



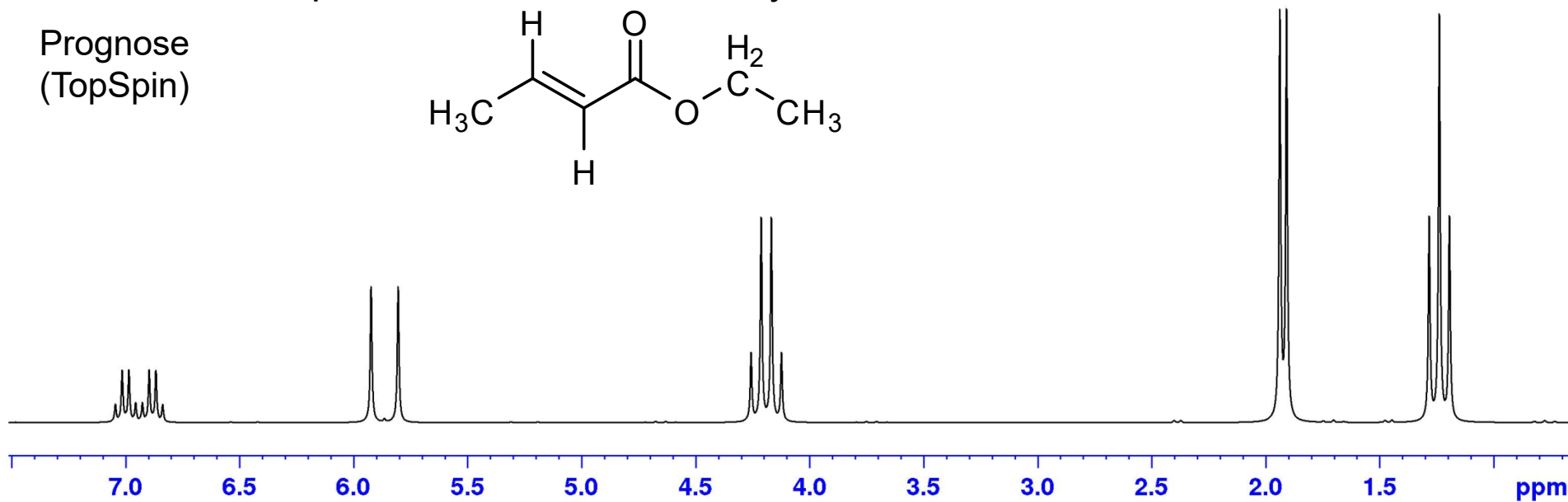
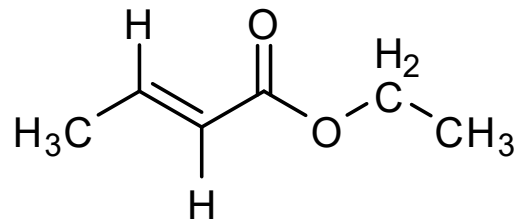
Prognose mit dem *ACDLabs Predictor*

^1H NMR (500 MHz, *Solvent*, Ambient) δ ppm 6.50 (td, $J=7.80$, 7.43, 1.46 Hz, 1 H) 6.54 (dd, $J=8.00$, 1.46 Hz, 1 H) 6.90 (ddd, $J=8.00$, 7.43, 1.56 Hz, 1 H) 7.12 (dd, $J=7.80$, 1.56 Hz, 1 H)

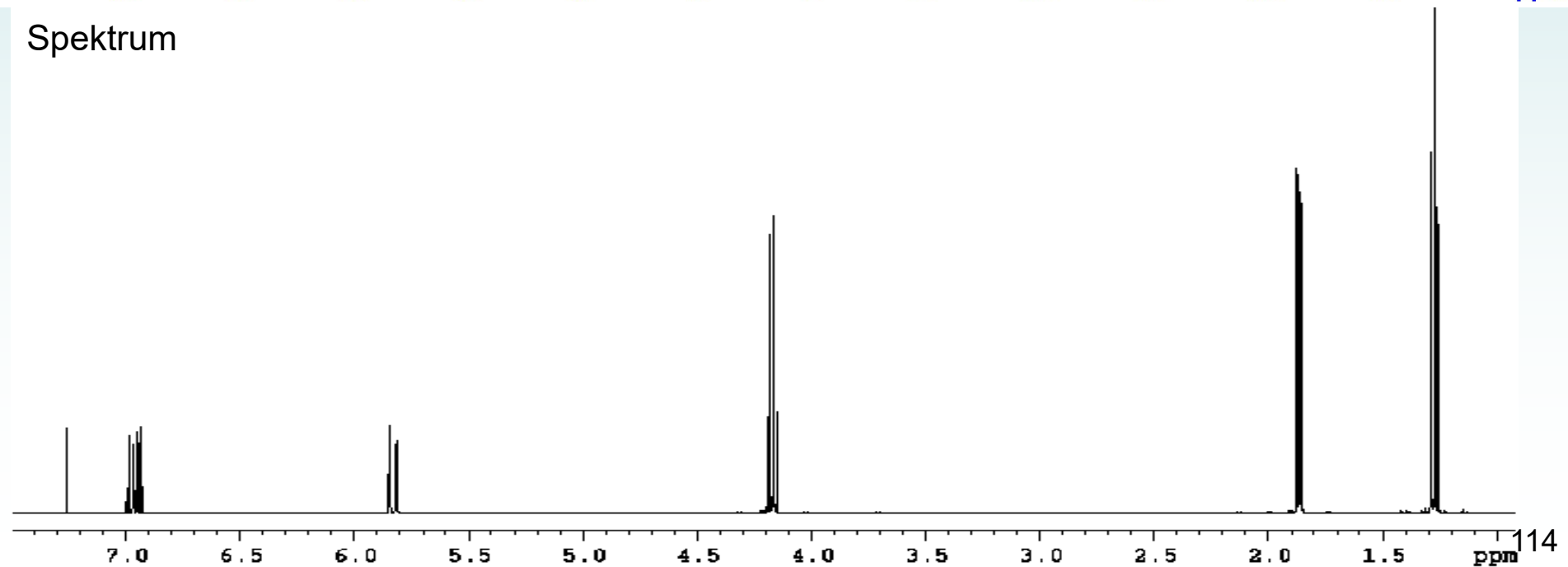


Ein weiteres Beispiel: *trans*-Crotonsäureethylester

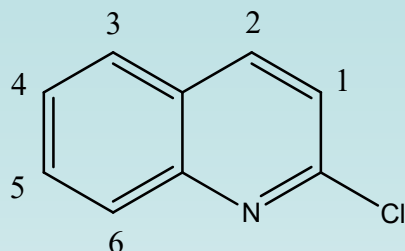
Prognose
(TopSpin)



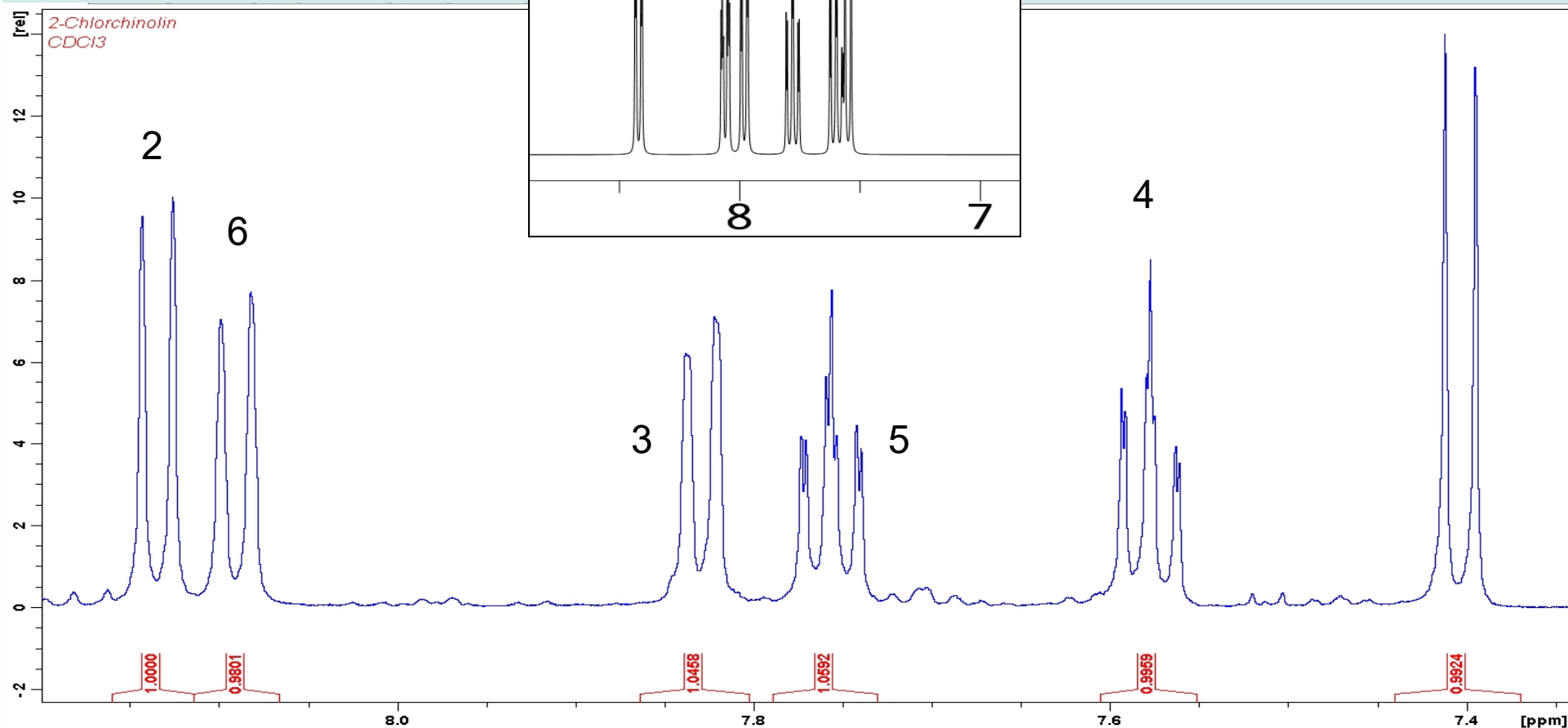
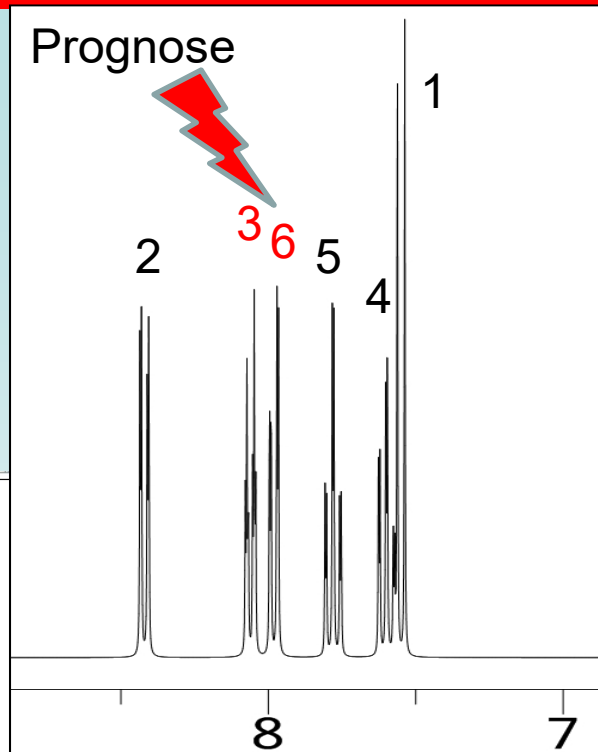
Spektrum



Ein weiteres Beispiel:
2-Chlorchinolin



Prognose



Das Software-Paket **ChemOffice Professional 17** ist für Studierende in Form einer **Campus-Lizenz kostenlos** verfügbar:

Die Anleitung für Download und Installation finden Sie als pdf-File in PAUL

Das Softwarepaket enthält ChemDraw Professional und andere sehr nützliche Programme. In ChemDraw Professional ist eine Prognosefunktion für ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren enthalten.

Das Software-Paket **ACDLabs Spectrus** mit der **NMR Predictor Suite** ist für Studierende **kostenlos** verfügbar.

Eine DVD als Kopiervorlage kann in der Fachschaft ausgeliehen werden. Die Installationsanleitung steht als pdf-File in PAUL zur Verfügung.

Bei Problemen wenden Sie sich bitte an Dr. Egold NW2.822 (hans.egold@up.de / Tel. 60-2489).

Vergleich der Kerne ^1H und ^{13}C :

	^1H	^{13}C
Spin	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
γ [$\text{rad T}^{-1} \text{mol}^{-1} \cdot 10^7$]	26.75	6.73
Natürliche Häufigkeit [%]	99.9885	1.07
Empfindlichkeit relativ zu ^1H (ohne nat. Häufigkeit)	1	0.0159
Rezeptivität relativ zu ^1H	1	0.00017
Verschiebungsbereich	-1 bis +14 ppm	0 bis +240 ppm
Referenzsubstanz	TMS	TMS
Meßfrequenz bei 11.74 T	500.13 MHz	125.76 MHz

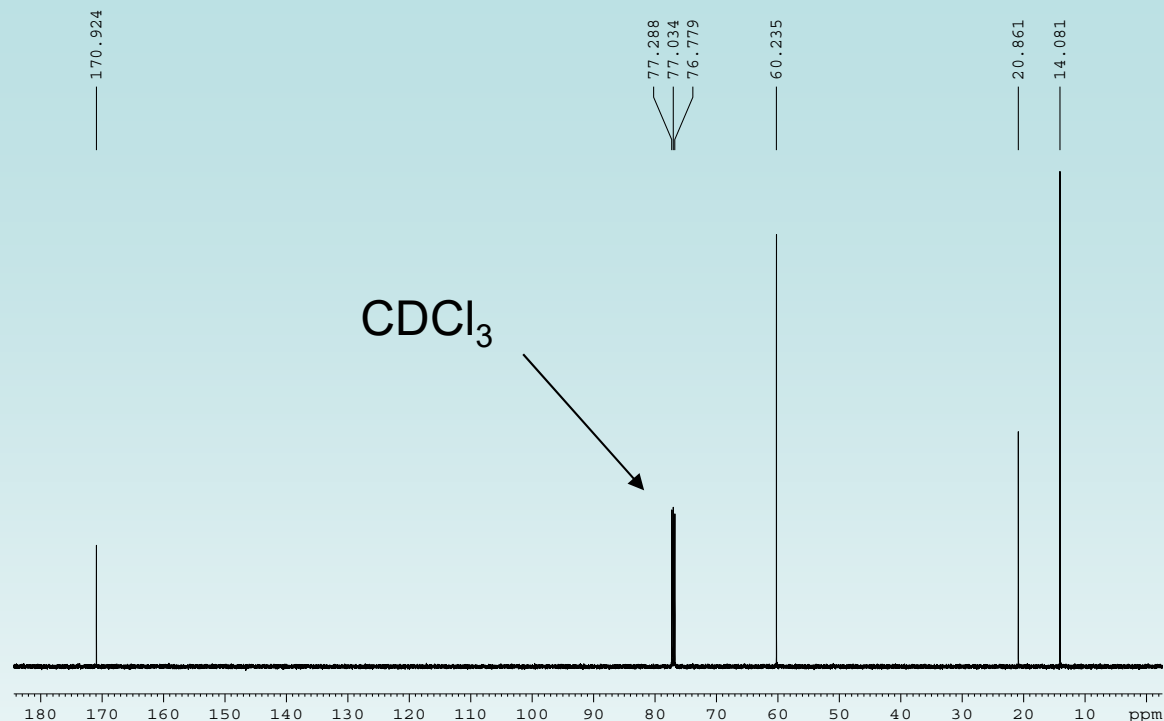
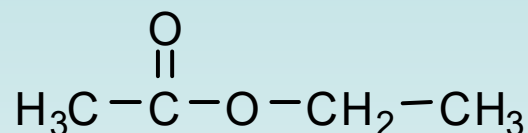
Folgerungen:

1. ^{13}C ist **wesentlich** unempfindlicher als ^1H . $\Rightarrow$ **Schlechteres Signal/Rausch (SN)-Verhältnis**
2. Die Signale sind im ^{13}C -Spektrum bei nur unwesentlich größeren Peakbreiten über einen wesentlich weiteren Bereich verteilt. $\Rightarrow$ Die chemische Verschiebung lässt sich deutlich besser mit Struktureinheiten der Moleküle korrelieren. Zudem ist die Auflösung der Signale verbessert, sodass sich z.B. alle Methylen-C-Atome in einer langen aliphatischen Kette unterscheiden lassen.
3. Der verwendete Messkopf muss im Vergleich zu ^1H -Messungen in einem ganz anderen (niedrigeren) Frequenzbereich arbeiten.

¹³C-NMR-Spektroskopie

Beispiel:

Essigsäureethylester in CDCl₃

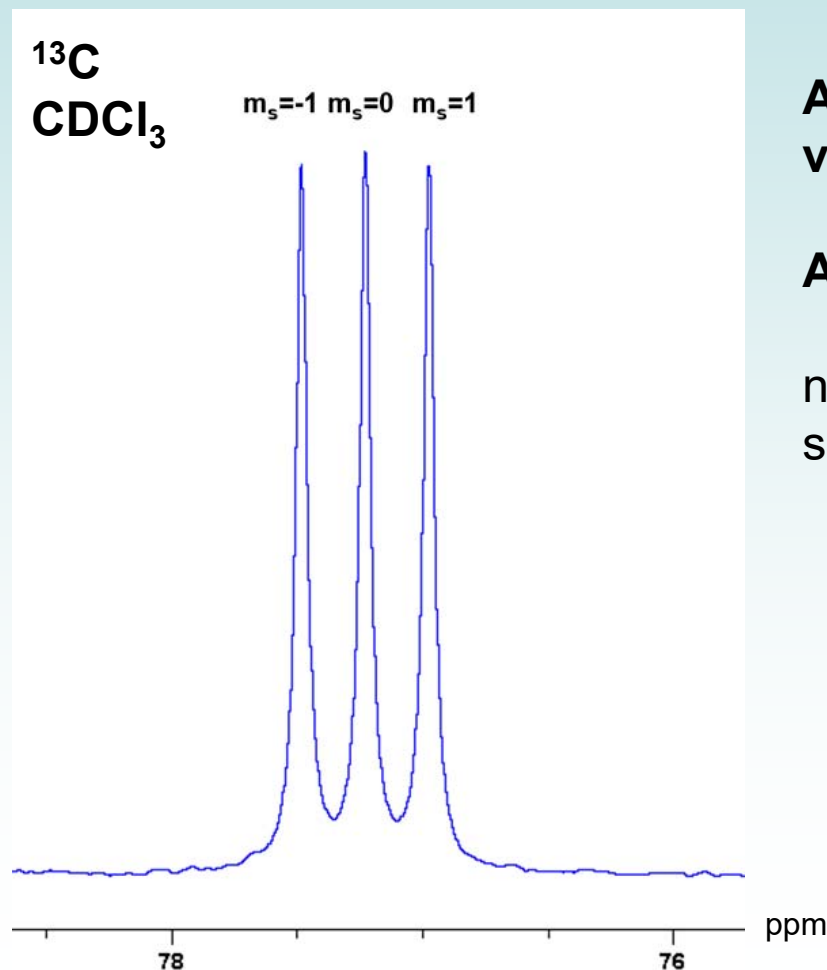


Besonderheiten:

1. Die Grundlinie ist sehr breit, d.h. es liegt ein schlechtes SN-Verhältnis vor.
2. Die Peaks bestehen abgesehen vom Lösungsmittelsignal **nur** aus **Singulett**s.
3. Die Anzahl der Peaks entspricht der Anzahl der chemisch nicht äquivalenten C-Atome.
4. Es werden **keine Integrale** verwendet!
5. Das Lösungsmittel gibt **immer** (Ausnahme D₂O) ein intensives Multiplettsignal infolge von C-D-Kopplung. CDCl₃ zeigt z.B. ein Triplett mit Intensitäten 1:1:1.

Exkurs: Warum ist das Signal des C-Atoms in CDCl_3 zum Triplett aufgespalten?

In CDCl_3 koppelt ^{13}C ($s=1/2$) mit D ($s=1$). Der Spin des Deuterium hat 3 Einstellungsmöglichkeiten ($m_s=-1,0,1$) bezüglich des Magnetfelds. Für jede dieser Einstellungsmöglichkeiten hat das ^{13}C -Atom eine etwas andere chemische Verschiebung.



Allgemeine Regel zur Prognose von Multipletts:

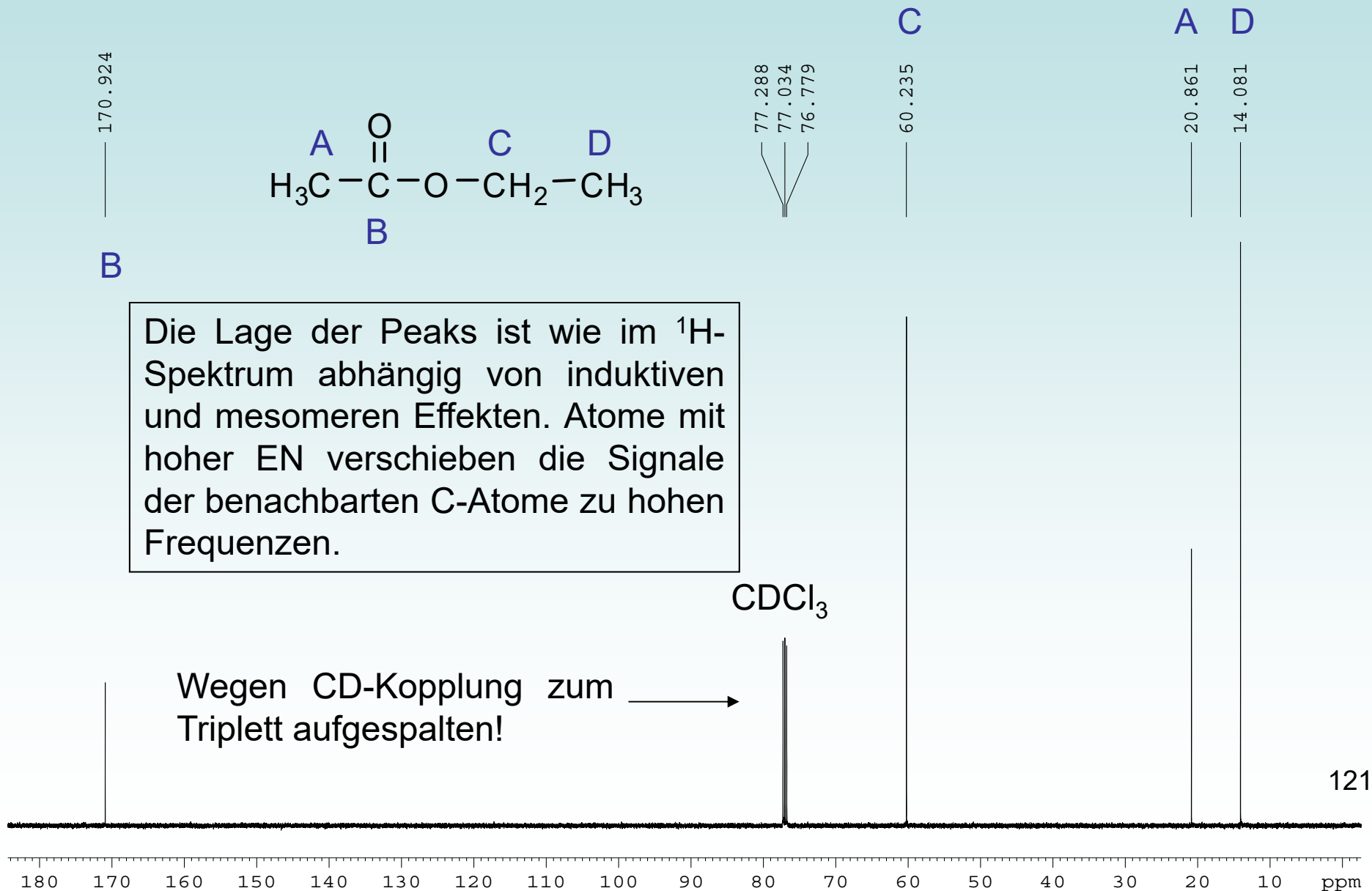
$$\text{Anzahl der Peaks} = 2ns + 1$$

n = Anzahl der koppelnden Kerne
 s = Spinquantenzahl der koppelnden Kerne

¹³C-NMR-Spektroskopie

Beispiel:

Essigsäureethylester in CDCl₃



¹³C-NMR-Spektroskopie

Ursache für das Auftreten von reinen Singulets in Standard-¹³C-Spektren:

1. Die Spektren werden unter **Protonenbreitbandenkopplung** aufgenommen. Die Breitbandenkopplung sättigt die Spins der Protonen und verhindert so, dass diese mit den C-Atomen koppeln können.
2. C-C-Kopplungen sind nicht sichtbar, da die Wahrscheinlichkeit, dass zwei ¹³C-Atome nebeneinander liegen nur $0.0107 \times 0.0107 \approx 0.0001$ beträgt. D.h. wenn man 10000 C-C-Paare betrachtet, so besteht nur eines(!) von Ihnen aus ¹³C-Isotopen. Die restlichen Paare bestehen aus ¹³C/¹²C (212) und ¹²C/¹²C (9787), die keine Kopplung bzw. überhaupt kein Signal zeigen können.

Die Aufnahme unter **Protonenbreitbandenkopplung** hat mehr Vor- als Nachteile:

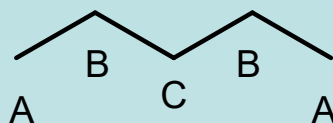
Vorteile:

1. Vereinfachung der Peaks, sodass das Gesamtspektrum übersichtlicher wird.
2. Wegen der geringen natürlichen Häufigkeit des Isotops ¹³C ist es für das SN-Verhältnis wichtig, dass möglichst die gesamte Fläche des Signals unter einem Peak erscheint.
3. Durch die Protonenbreitbandenkopplung tritt ein spezieller quantenmechanischer Effekt (der **Nuklear-Overhauser-Effekt**, abgekürzt **NOE**) auf, der die Signale von C-Atomen an denen H-Atome gebunden sind, um bis zu 200% verstärken kann.
4. Infolge Punkt 2 und 3 verkürzen sich die Messzeiten.

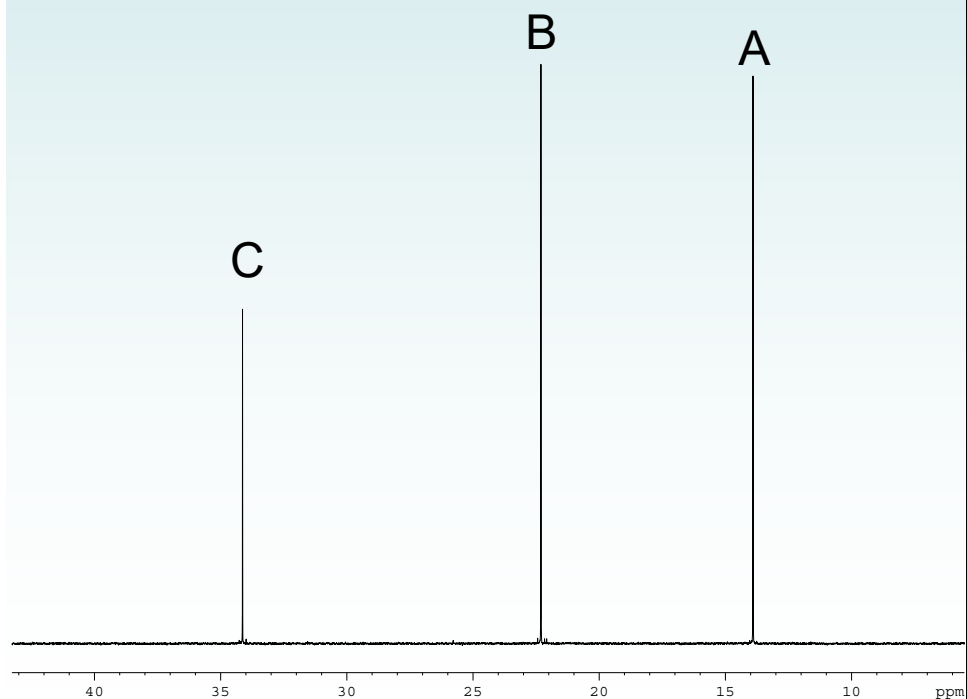
Nachteile:

1. Die Integration der Spektren führt zu **keinen** sinnvollen Ergebnissen!
2. Eine Differenzierung der C-Atome bezüglich der Anzahl der direkt gebundenen H-Atome ist nicht möglich.

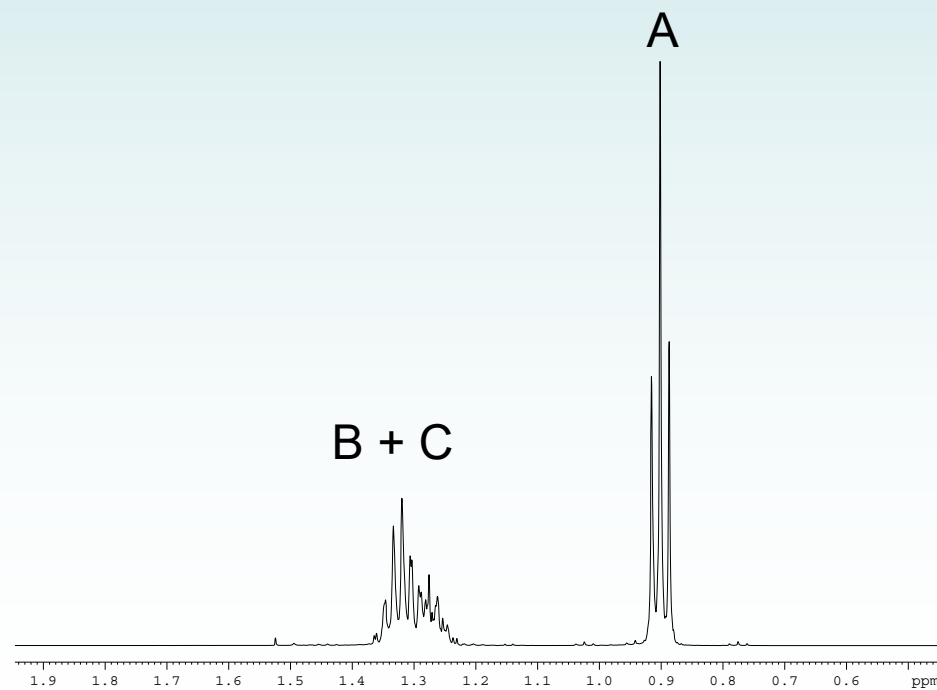
Beispiel: **Pentan**

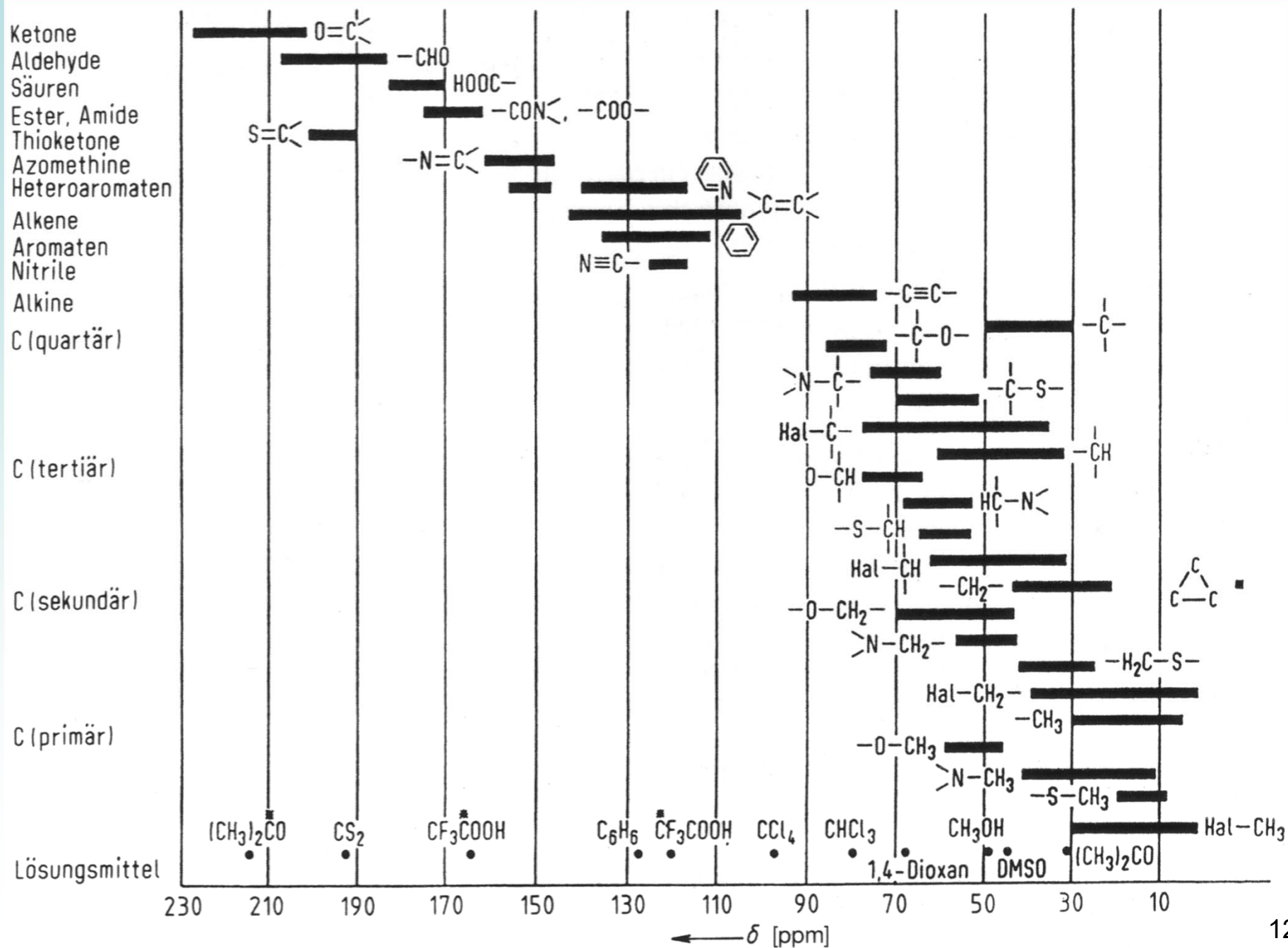
 **^{13}C -NMR**

Die Peaks der CH_2 -Gruppen B und C sind sauber aufgelöst.

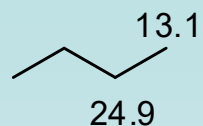
 **^1H -NMR**

Die Peaks der CH_2 -Gruppen überlagern sich

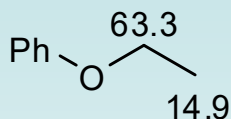
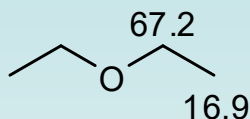




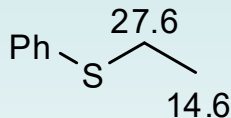
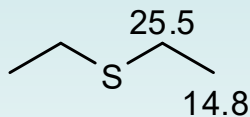
Gesättigte KW:



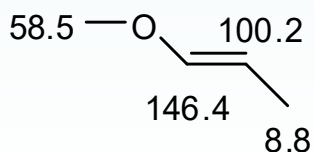
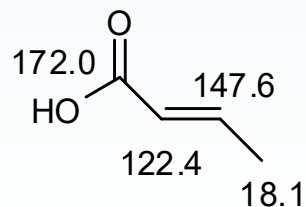
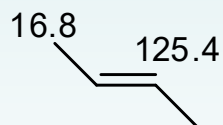
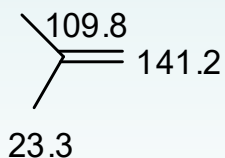
Ether:



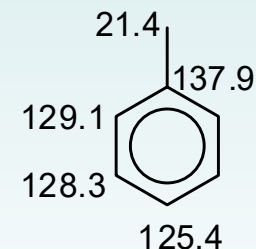
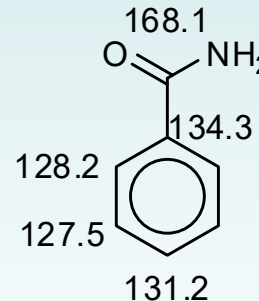
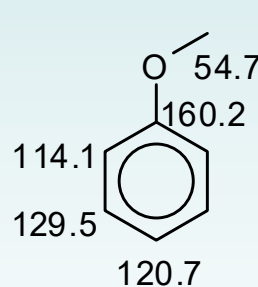
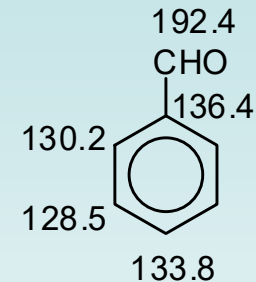
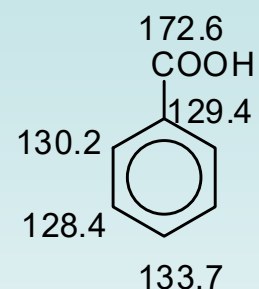
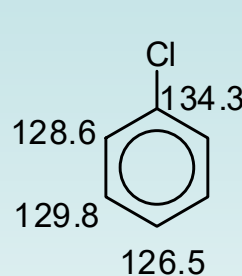
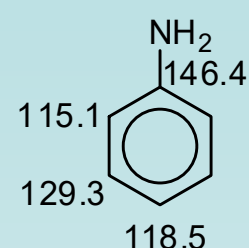
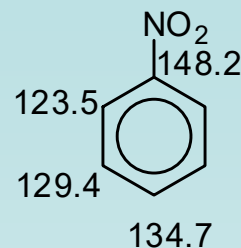
Thioether:



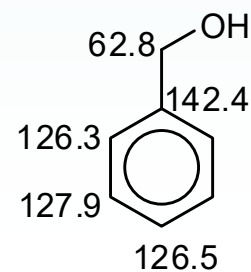
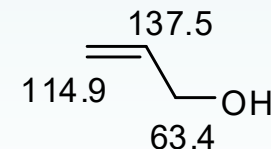
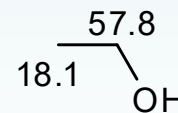
Olefine:

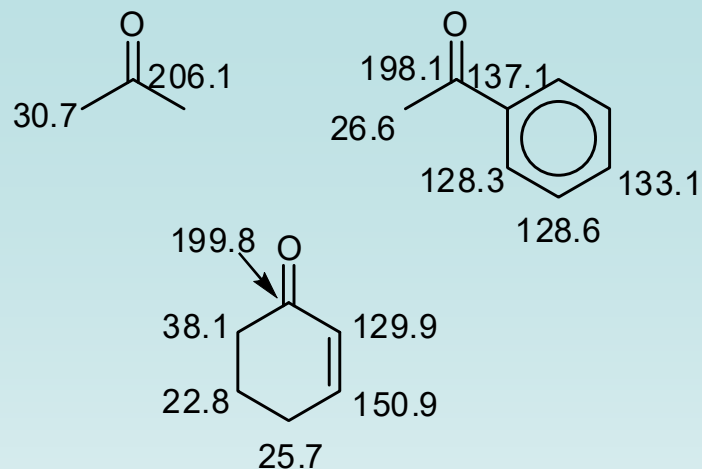
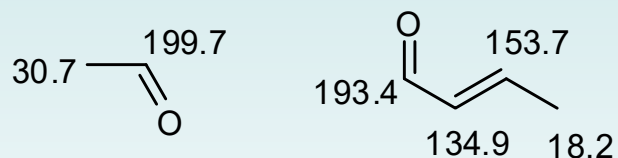
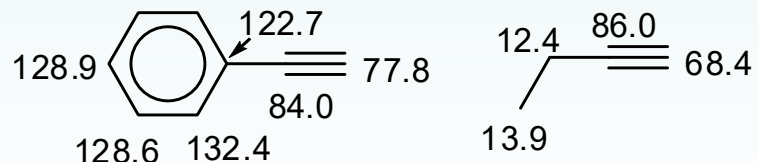
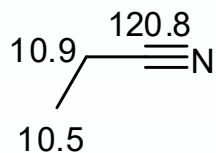
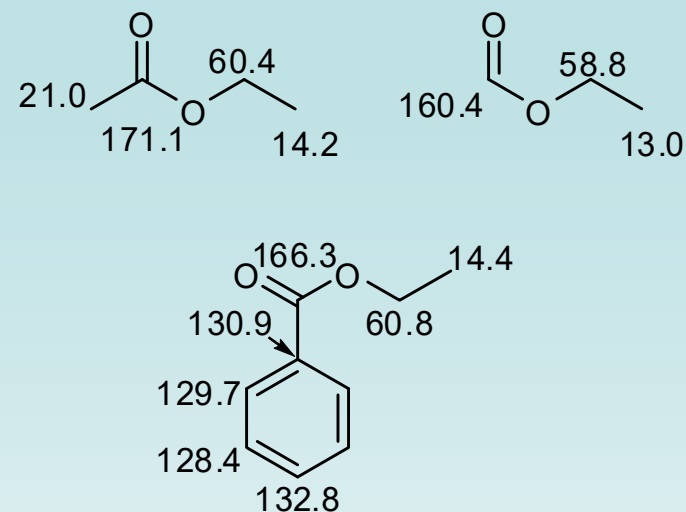


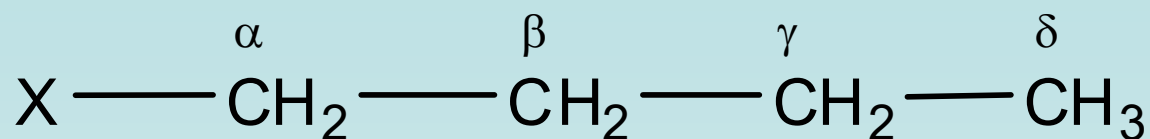
Aromaten:



Alkohole:



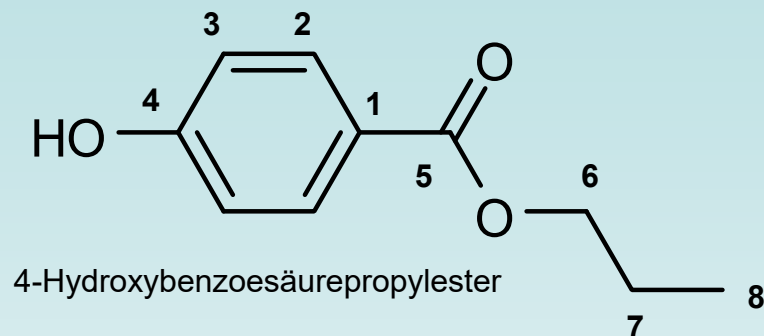
Ketone:**Aldehyde:****Alkine:****Nitrile:****Ester:**



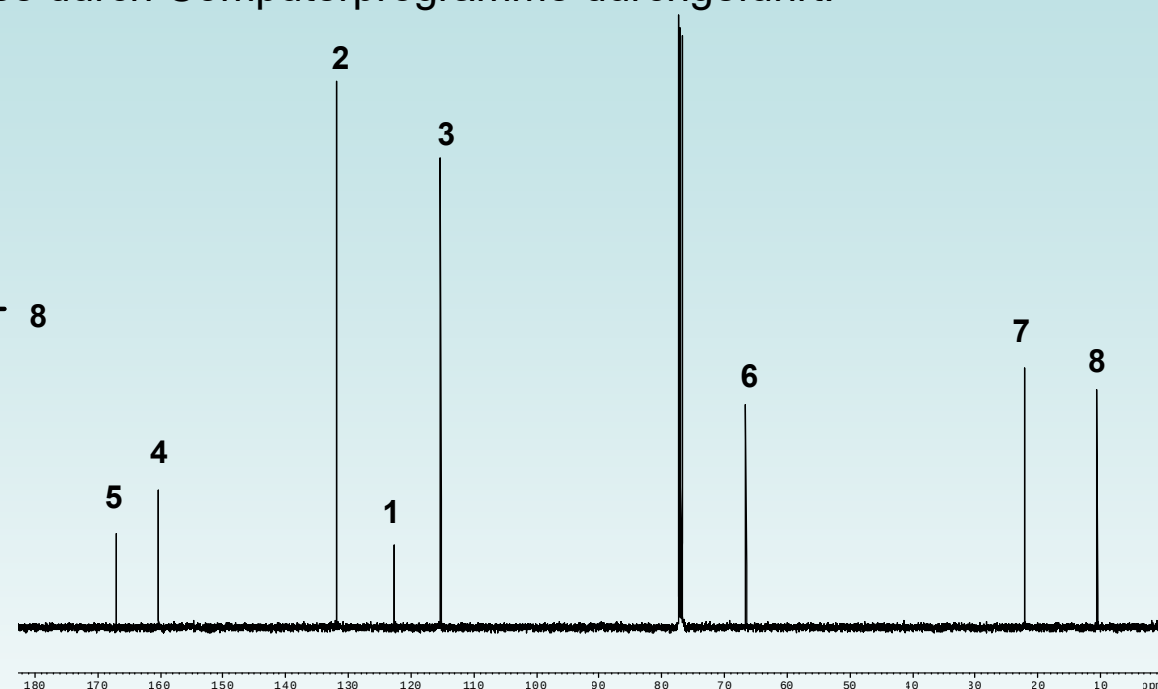
X	C^α	C^β	C^γ	C^δ
H	13.8	25.1	25.1	13.8
F	83.7	32.4	18.4	13.5
Cl	44.4	34.6	19.9	13.0
Br	33.1	34.7	21.1	13.1
I	6.7	35.5	23.6	13.0
NO_2	75.6	29.6	19.8	13.3
NH_2	42.3	36.8	20.5	14.2
CH_3	24.9	34.1	24.9	13.1
Ph	36.0	34.0	22.9	14.1

- ⇒ Die chemische Verschiebung von C^α lässt sich mit der EN von X korrelieren (Ausn. I).
- ⇒ C^β ist immer stärker entschirmt als im reinen Alkan. Eine Korrelation mit der EN von X ist aber nicht mehr nachweisbar!
- ⇒ C^γ ist im Vergleich zum Alkan stärker abgeschirmt (**γ -Effekt**)
- ⇒ C^δ liegt grob im Bereich der Verschiebung des reinen Alkans.

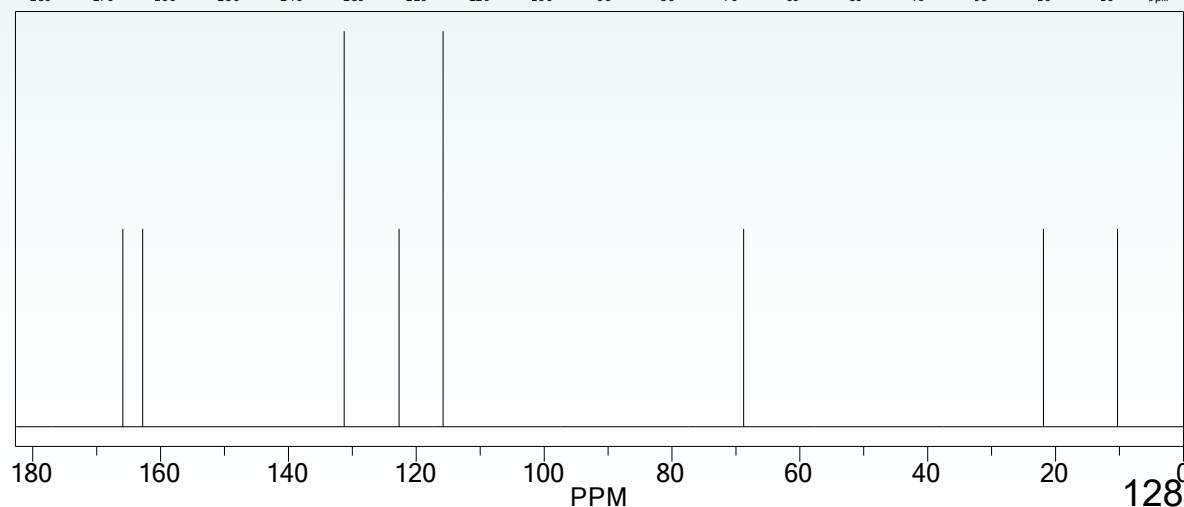
Wie im Falle der ^1H -NMR-Spektren, lassen sich auch ^{13}C -NMR-Spektren mit verschiedenen Inkrementensystemen prognostizieren. Die Berechnung ist in den meisten Fällen komplexer als bei ^1H -Spektren und wird zweckmäßigerweise durch Computerprogramme durchgeführt.

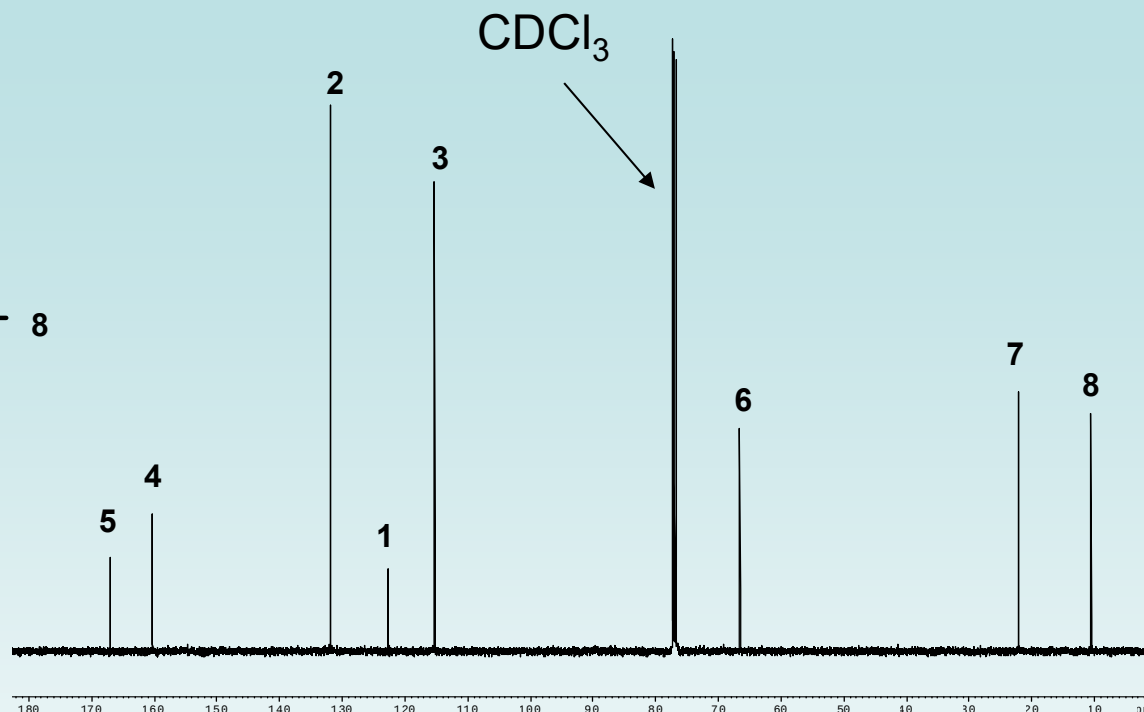
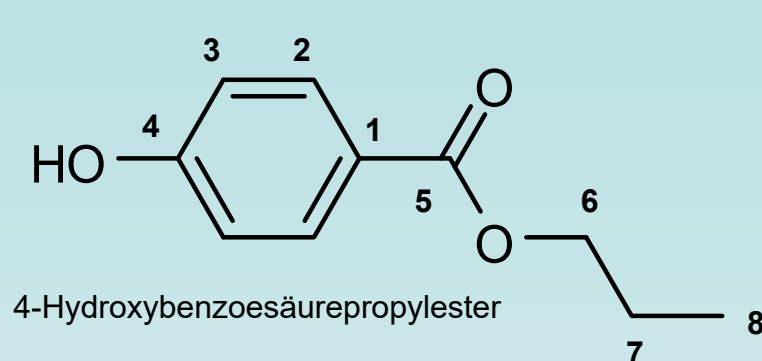


Gemessen



Berechnet





DU=F:/Bruker/Topspin, USER=Egold, NAME=propyl-4-hydroxy-benzoate,
EXPNO=2, PROCNO=1

F1=215.000ppm, F2=-5.000ppm, MI=0.00cm, MAXI=10000.00cm, PC=1.400

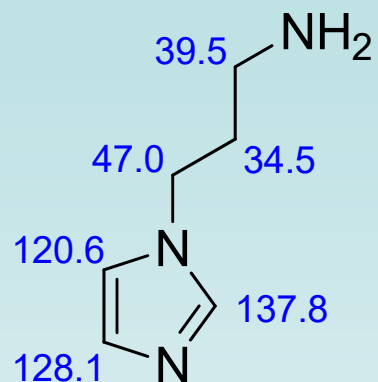
4-Hydroxybenzoessäurepropylester **^{13}C (CDCl_3)**

δ (ppm): 10.5 (CH_3 , C-8); 22.2 (CH_2 , C-7);
66.5 (OCH_2 , C-6); 115.3 (CH , C-3);
122.7 (C_q , C-1); 131.9 (CH , C-2);
160.2 (C_q , C-4); 167.0 (C_q , C-5)

#	ADDRESS	FREQUENCY		INTENSITY
		[Hz]	[PPM]	
1	7185.1	21005.125	167.0284	2.16
2	8122.9	20145.697	160.1944	3.18
3	12005.0	16587.949	131.9039	12.50
4	13267.7	15430.730	122.7020	1.95
5	14289.8	14494.042	115.2536	10.95
6	19502.8	9716.655	77.2648	14.22
7	19537.6	9684.739	77.0110	14.26
8	19572.4	9652.848	76.7575	14.14
9	20973.6	8368.687	66.5461	5.36
10	27069.8	2781.866	22.1208	6.01
11	28665.8	1319.257	10.4905	5.54

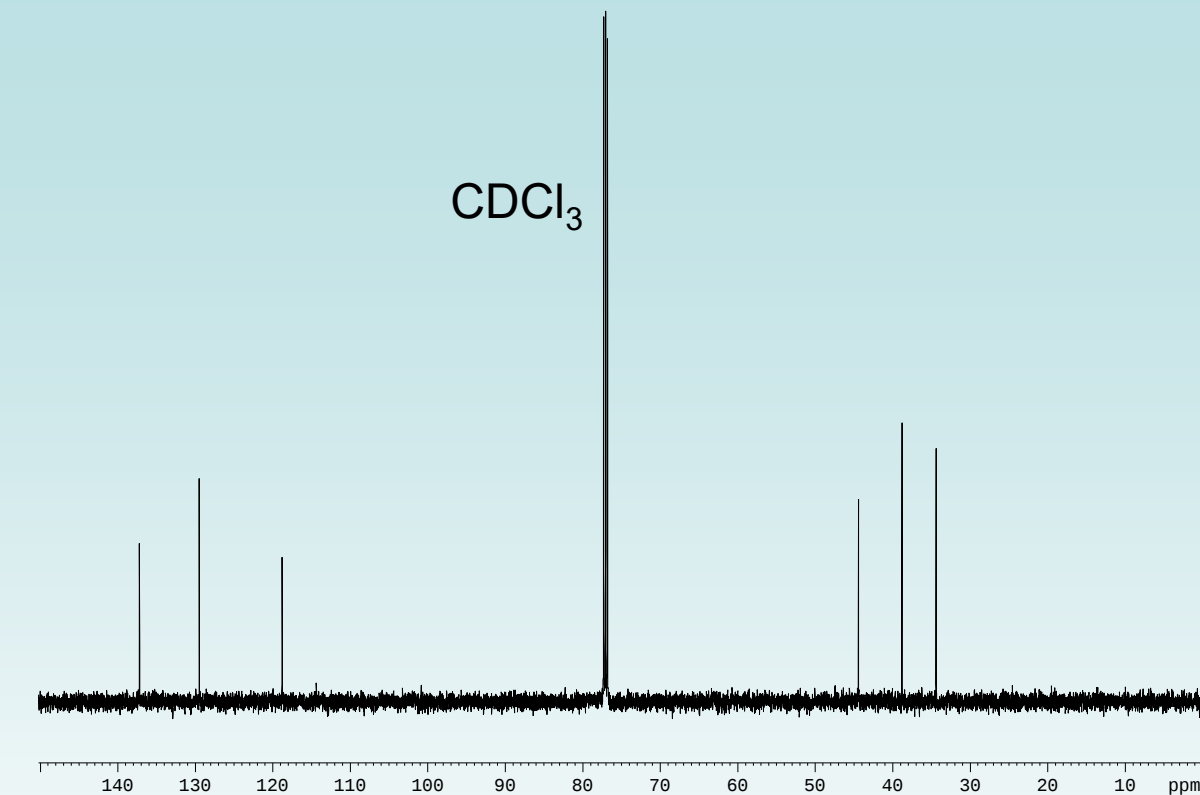
CDCl_3

Weiteres Beispiel

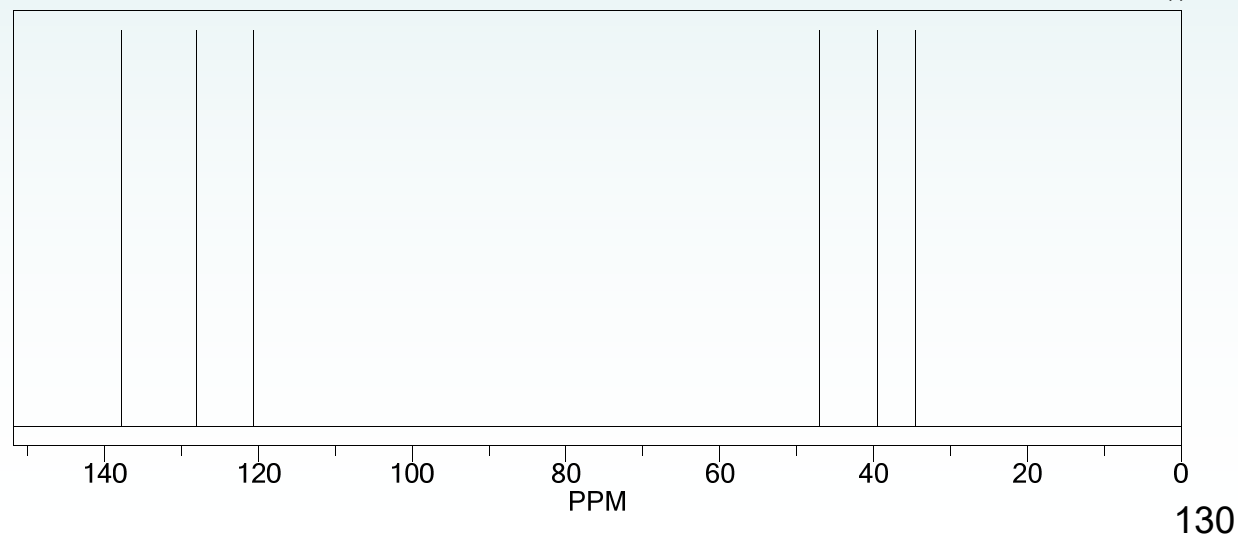


1-(3-Aminopropyl)-imidazol

Gemessen



Berechnet



DEPT = **D**istortionless **E**nhancement by **P**olarization **T**ransfer

DEPT-Spektren erlauben eine Differenzierung der C-Atome in Bezug auf die Anzahl der **direkt** gebundenen H-Atome (infolge der $^1\text{J}_{\text{CH}}$ -Kopplung).

$\text{CH}_3 \Rightarrow$ Quartett ohne Entkopplung
 $\text{CH}_2 \Rightarrow$ Triplett ohne Entkopplung
 $\text{CH} \Rightarrow$ Dublett ohne Entkopplung
 $\text{C}_q \Rightarrow$ Singulett

Diese Multipletts erlauben zwar eine Differenzierung der C-Atome, sie sind aber über ein ^{13}C -NMR-Spektrum ohne Protonenbreitbandentkopplung nur schlecht zugänglich, weil

1. die Intensität der Signale zu gering wird (kein NOE zur Signalverstärkung / Verteilung des Signals auf mehrere Peaks)
2. die sich ergebenden Multipletts aufgrund von $^2\text{J}_{\text{CH}}$ und $^3\text{J}_{\text{CH}}$ -Kopplungen sehr komplex sind und sich in Teilen überlagern, sodass die sich durch $^1\text{J}_{\text{CH}}$ -Kopplungen ergebende Multiplettstruktur manchmal nicht mehr klar zu erkennen ist.

Lösung des Problems: **Die DEPT-Pulssequenz**

Sie erlaubt die Differenzierung der C-Atome nach Anzahl der direkt gebundenen H-Atome über das Vorzeichen der Peaks (positive bzw. negative Peaks) und führt aufgrund der mit der Sequenz verbundenen Übertragung von Magnetisierung von den direkt gebundenen Protonen auf die C-Atome (Polarisationstransfer) zu sehr intensiven Signalen.

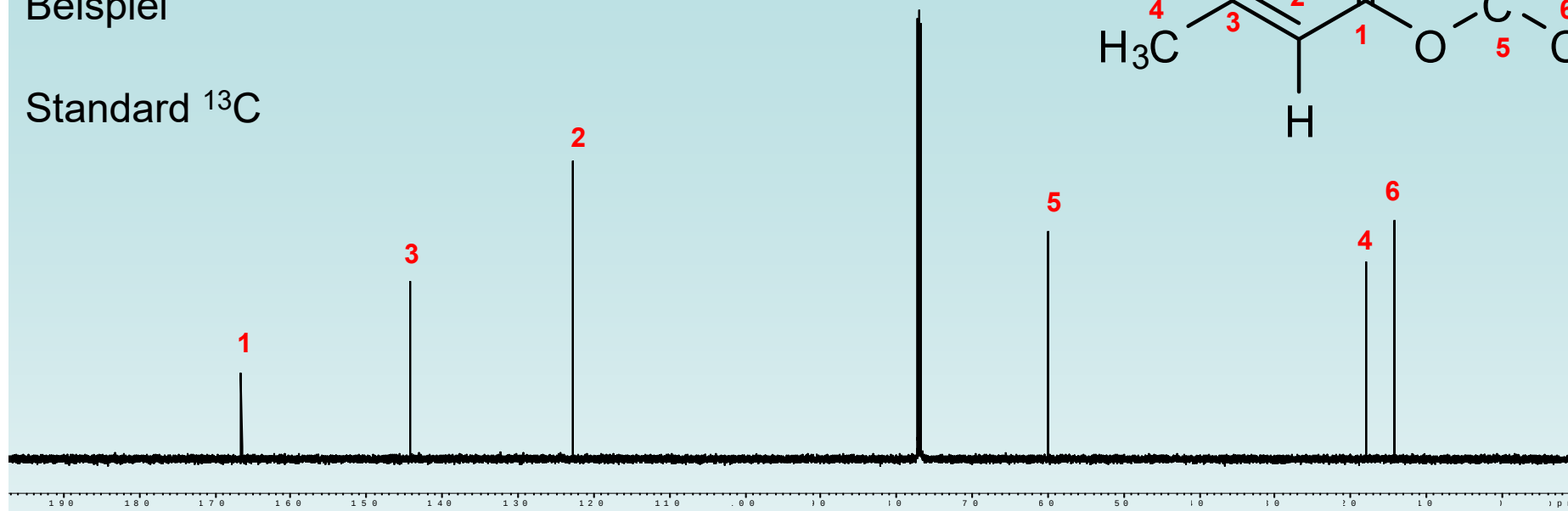
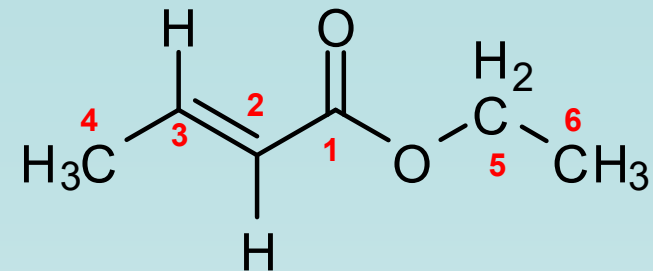
Allgemein kann man feststellen, dass die Aufnahme eines DEPT-Spektrums, das dasselbe S/N-Verhältnis hat wie das zugehörige ^{13}C -Spektrum, nur ca. halb solange dauert.

^{13}C -NMR-Spektroskopie

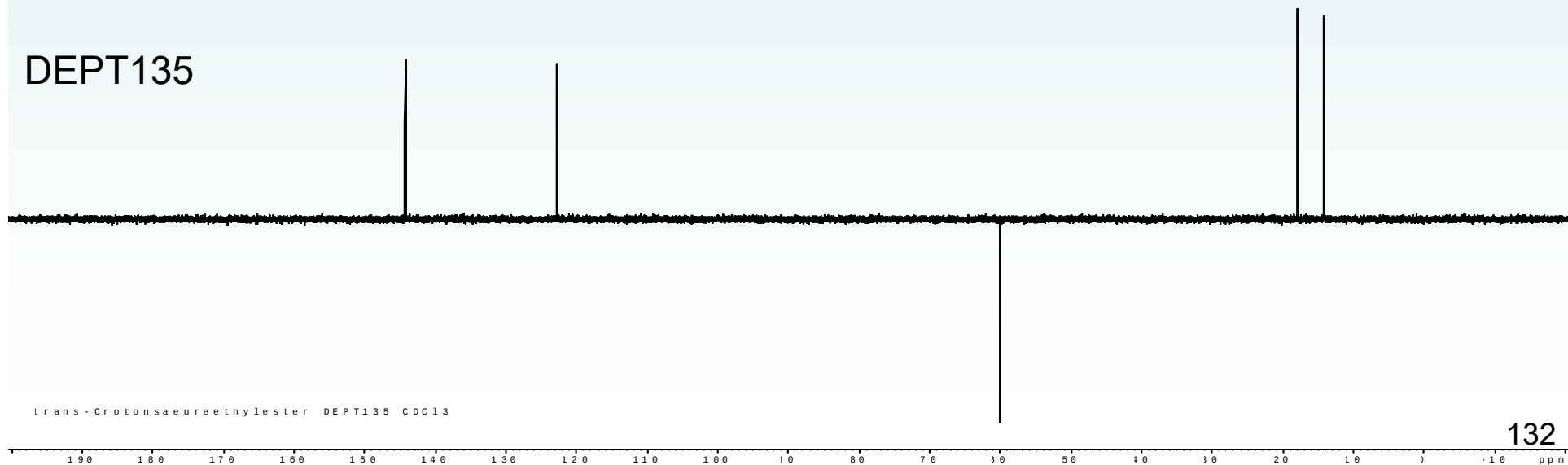
DEPT-Spektren

Beispiel

Standard ^{13}C



DEPT135



Es gibt 4 gängige Typen von DEPT-Spektren:

Spektrum	CH_3	CH_2	CH	C_q
DEPT135	+	-	+	0
DEPT90	0	0	+	0
DEPT45	+	+	+	0
DEPTQ	+	-	+	-

Im Verlauf der DEPT-Pulssequenzen werden sowohl die Protonen als auch die C-Atome durch Pulse angeregt. Bei der Anregung der Protonen muss u. a. ein bestimmter Pulswinkel von 135° , 90° oder 45° eingehalten werden. Daraus folgen die unterschiedlichen Bezeichnungen für die einzelnen DEPT-Spektren.

Die **quartären C-Atome** C_q sind in allen Spektrentypen außer dem DEPTQ nicht zu beobachten. Der Vergleich eines protonenbreitbandentkoppelten Standard- ^{13}C -Spektrums mit dem DEPT135 oder DEPT45 erlaubt es sofort, die quartären C-Atome einer Verbindung zu identifizieren.

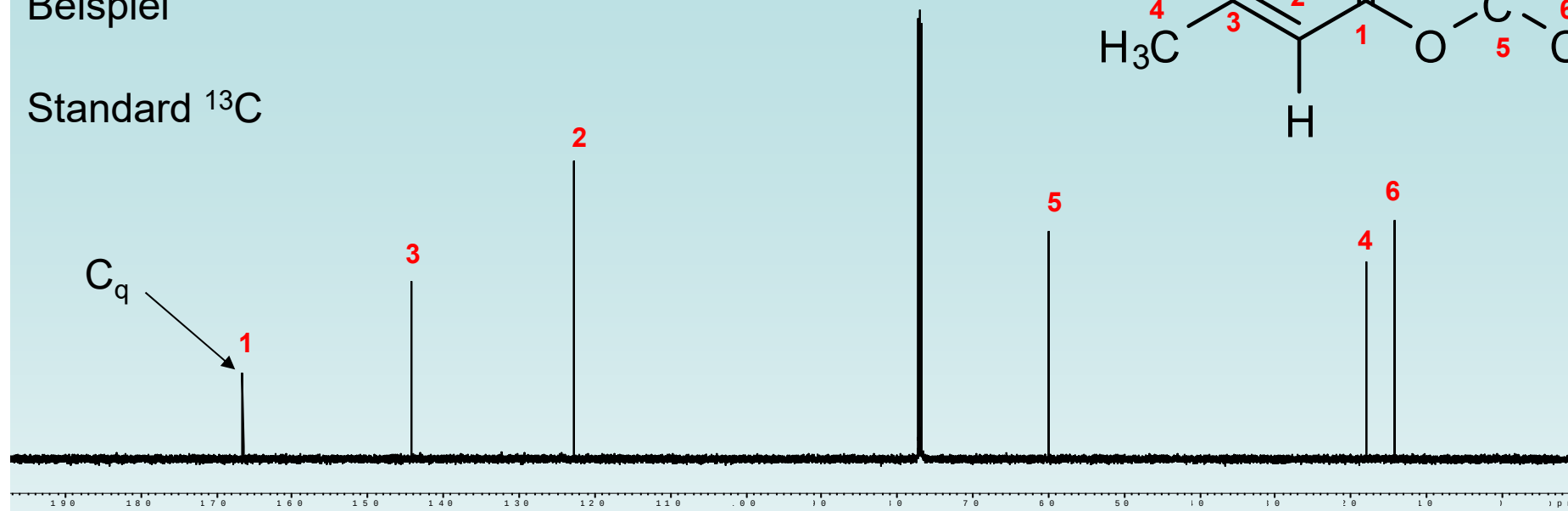
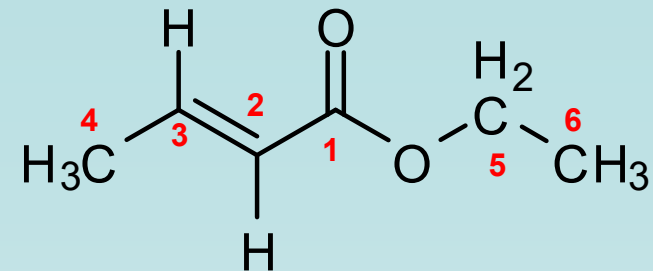
Im **DEPTQ** erscheinen die quartären C-Atome als negative Peaks.

^{13}C -NMR-Spektroskopie

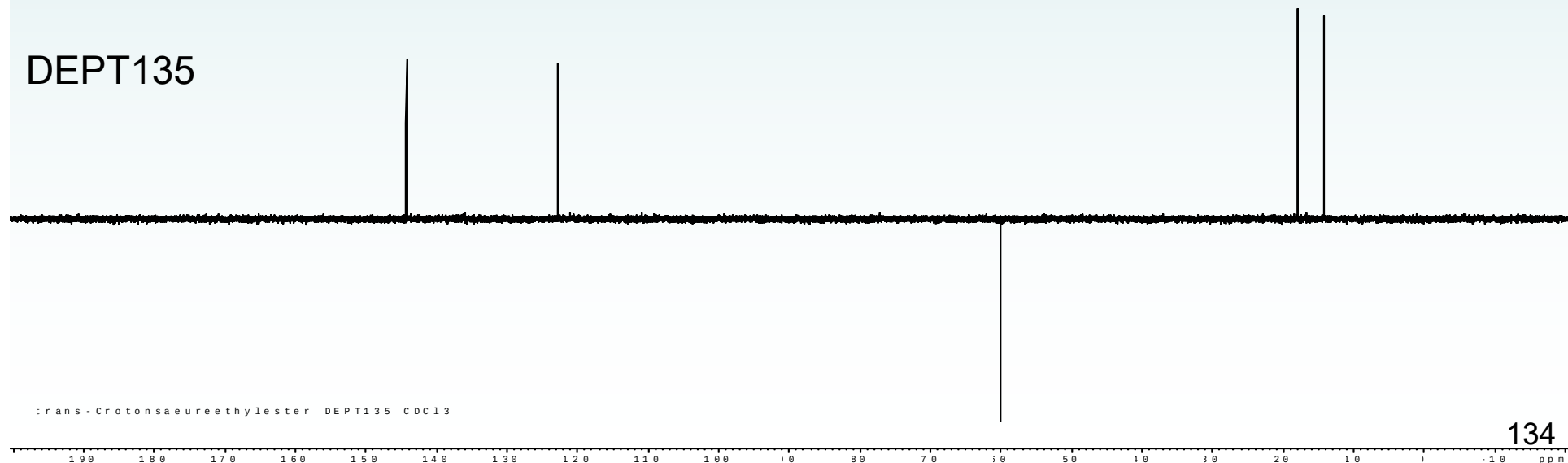
DEPT-Spektren

Beispiel

Standard ^{13}C



DEPT135

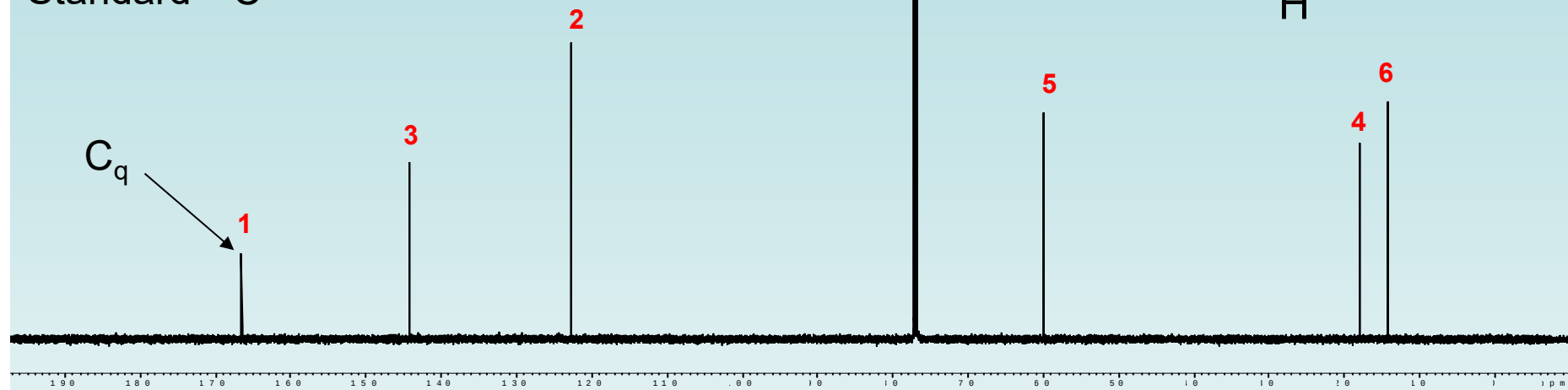
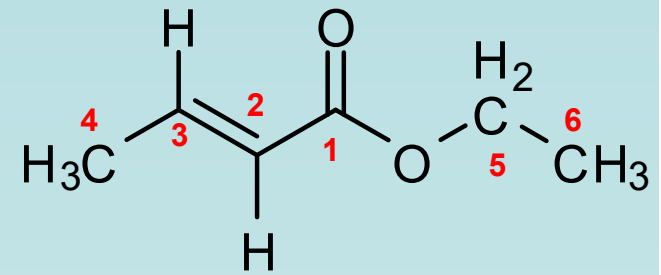


^{13}C -NMR-Spektroskopie

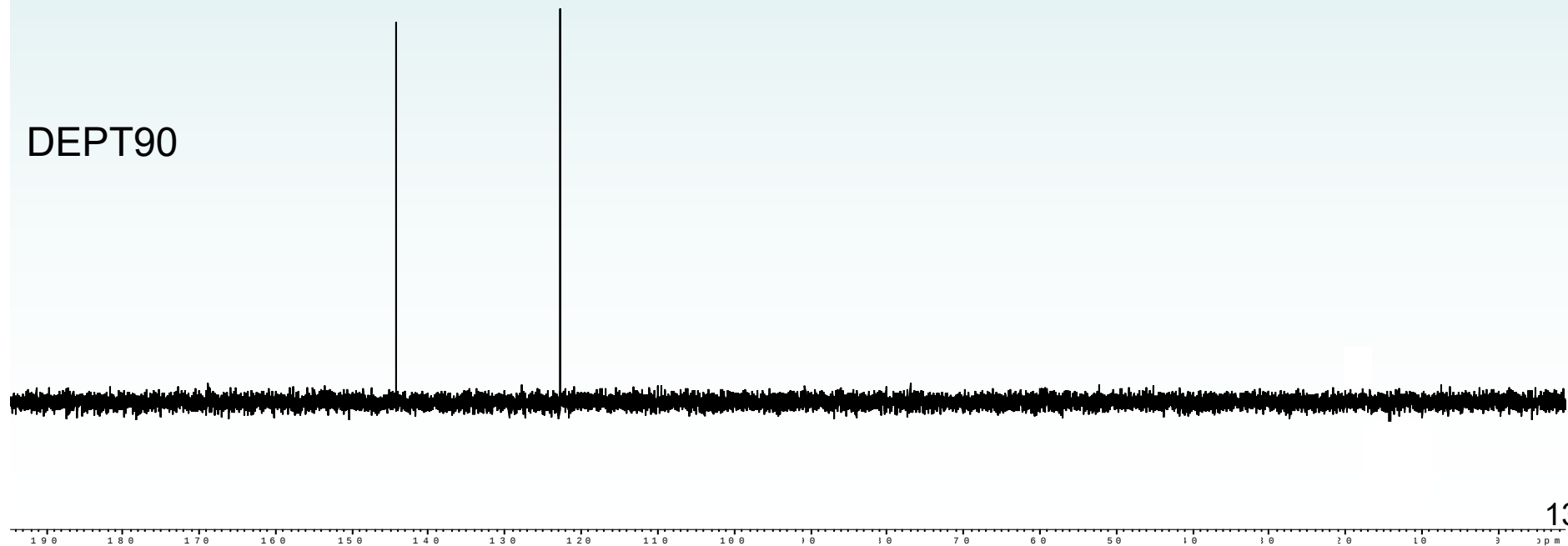
DEPT-Spektren

Beispiel

Standard ^{13}C



DEPT90

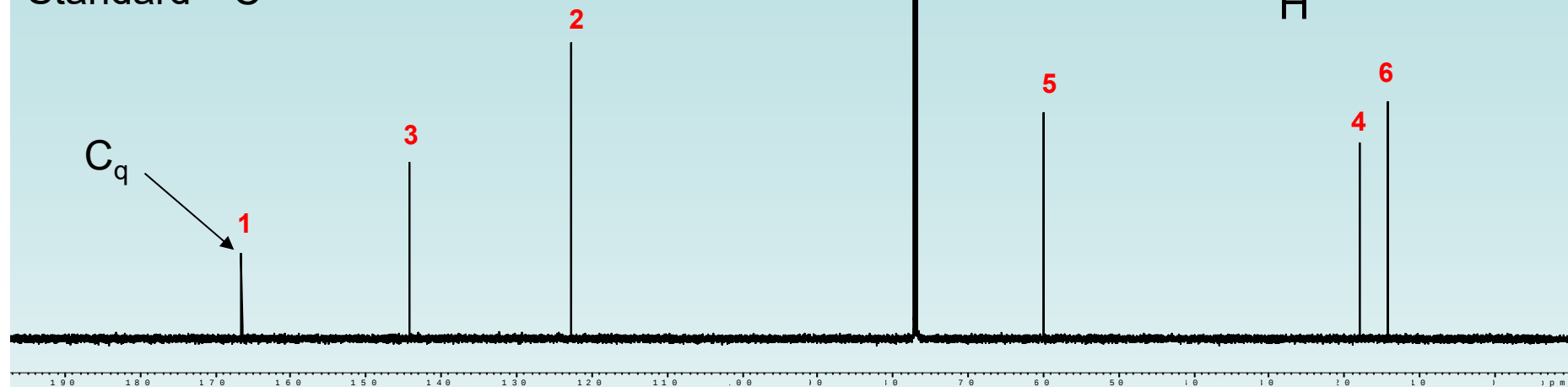
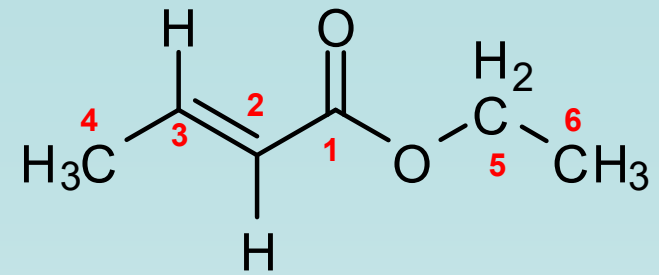


^{13}C -NMR-Spektroskopie

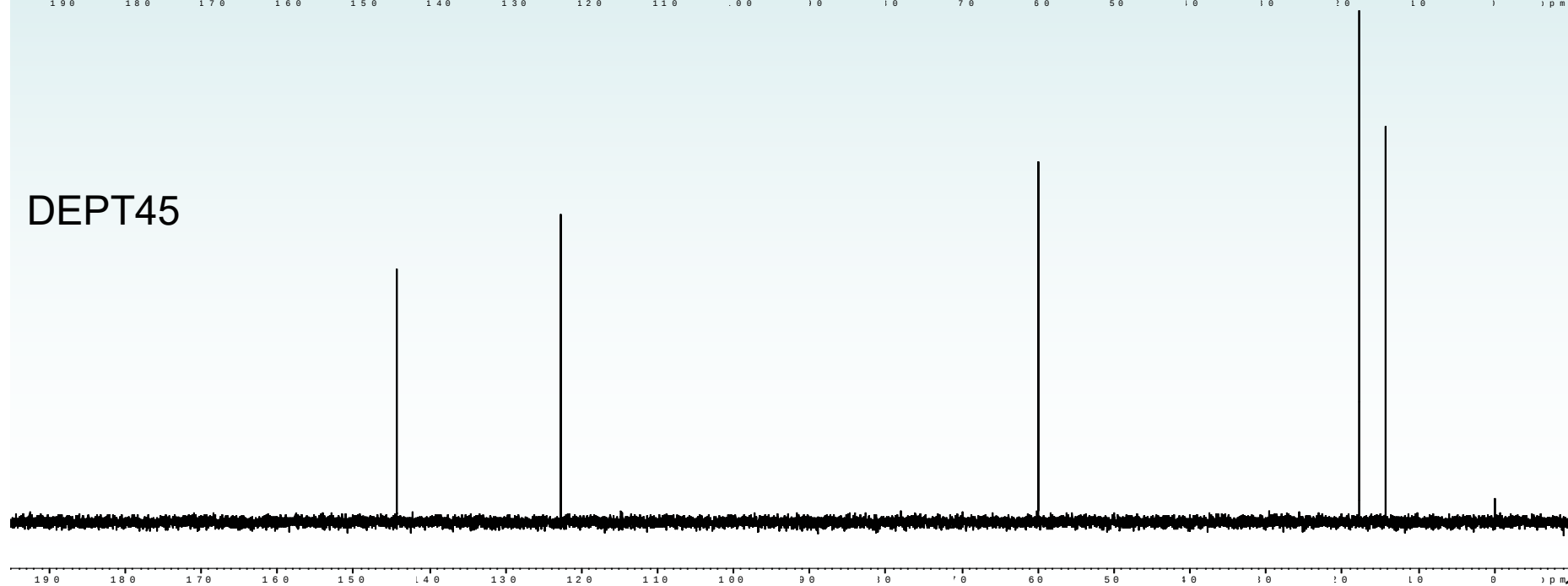
DEPT-Spektren

Beispiel

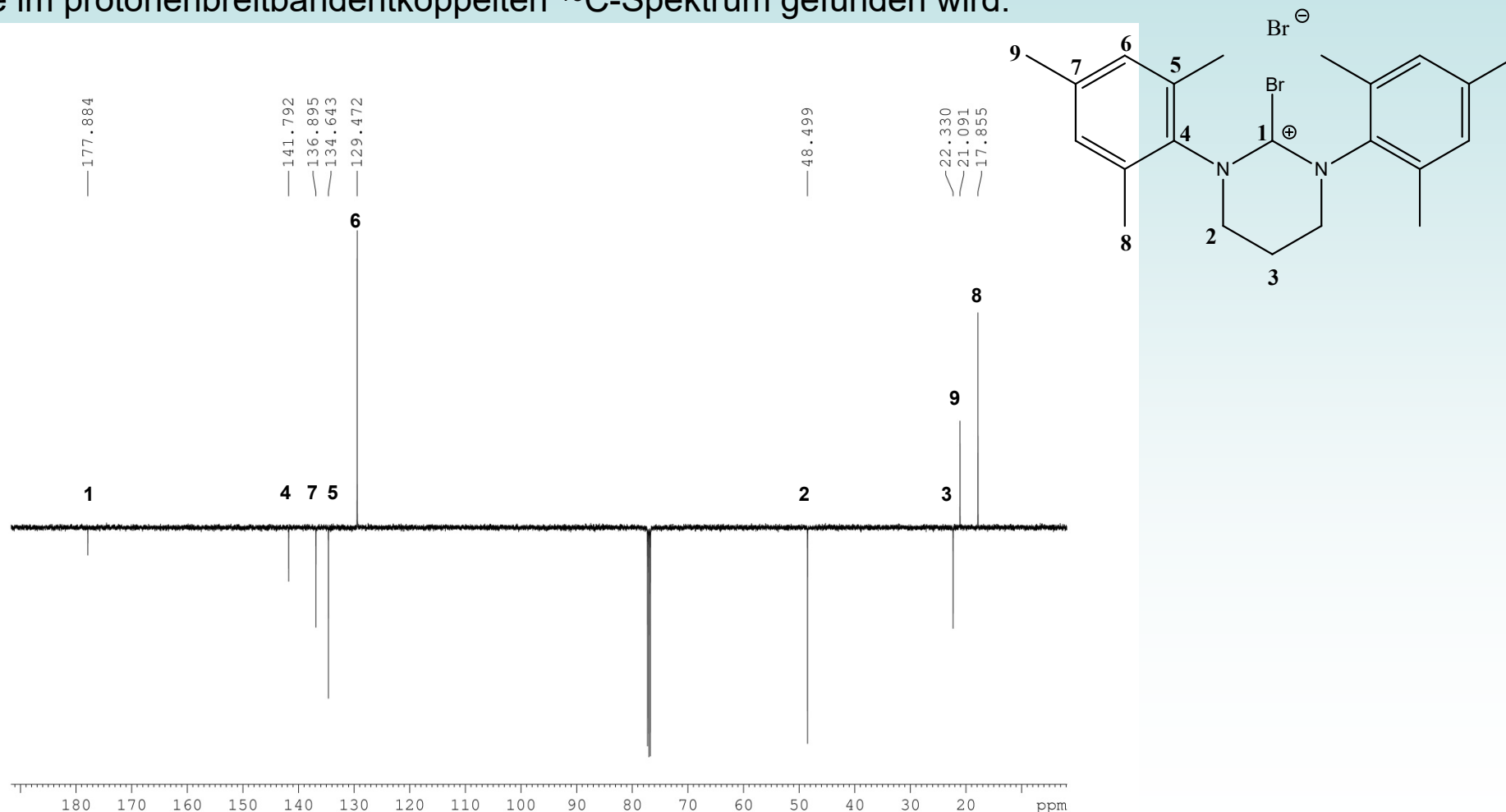
Standard ^{13}C



DEPT45



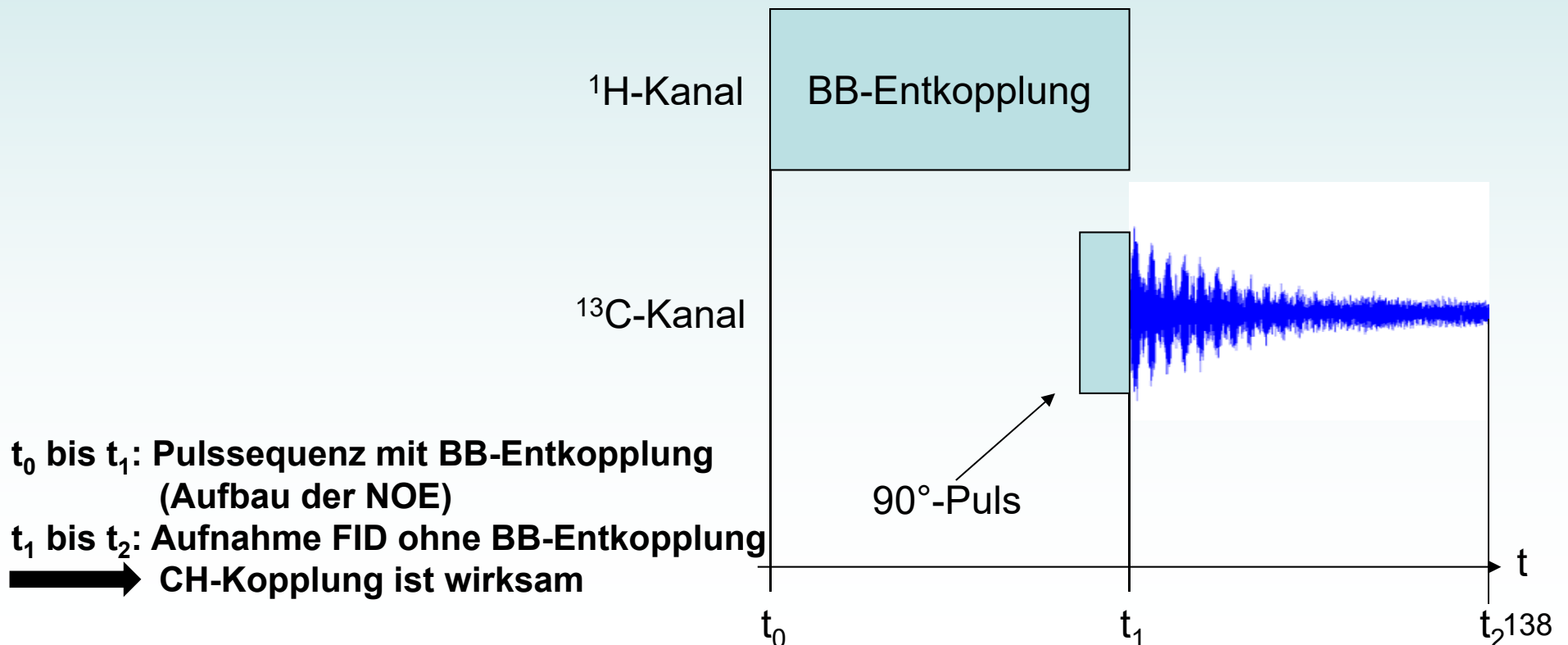
Die **DEPTQ**-Pulssequenz erzeugt ein Spektrum, dass wie ein DEPT135 aufgebaut ist, aber zusätzlich die quartären C-Atome als negative Peaks anzeigt. Es ist bei normal konzentrierten Proben von Vorteil, da mit nur einem Spektrum die Informationen eines breitbandenkoppelten ^{13}C -Spektrums **und** eines DEPT135 erhalten werden. Bei dünnen Proben kann es zu Problemen kommen, da die Intensität der Signale der quartären C-Atome nur ca. 80% der Intensität erreicht, die im protonenbreitbandenkoppelten ^{13}C -Spektrum gefunden wird.



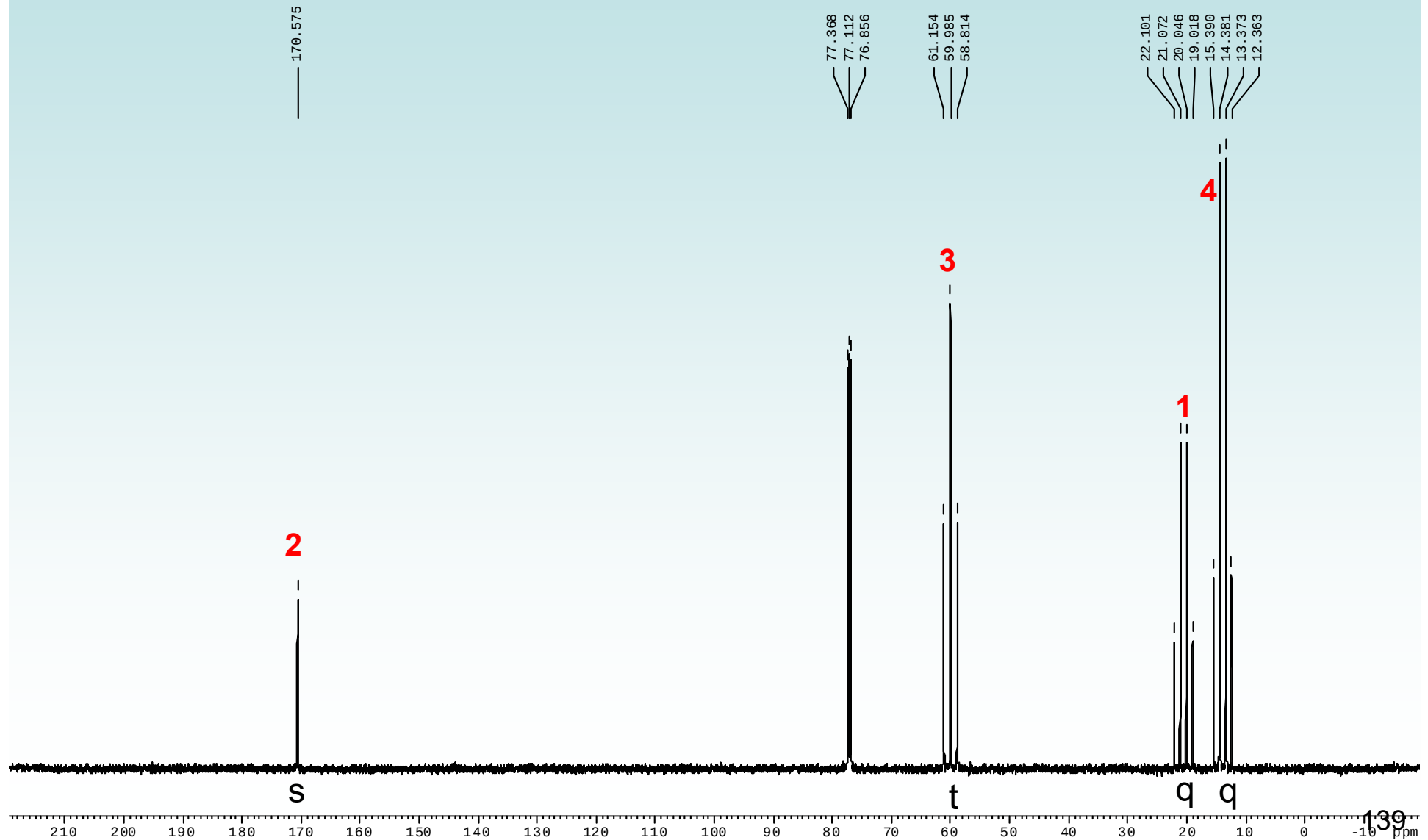
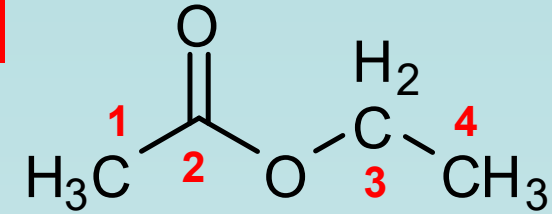
Neben den Standard- ^{13}C und DEPT-Messungen gibt es weitere Messverfahren, die aber nicht zu den Routinemessverfahren gehören.

1. ^{13}C -gd (gd= gated decoupling)

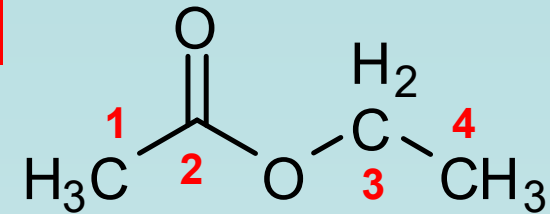
Dieses Verfahren erlaubt es CH-gekoppelte ^{13}C -Spektren aufzunehmen ohne vollständig auf den Vorteil der Signalverstärkung (infolge NOE) durch die Protonenbreitbandentkopplung zu verzichten. Der Trick besteht dabei darin, dass der Entkoppler während der Pulssequenz (Anregung der C-Atome) eingeschaltet ist und erst zur Aufnahme des FID abgeschaltet wird:



Beispiel: ^{13}C -gd von Essigsäureethylester

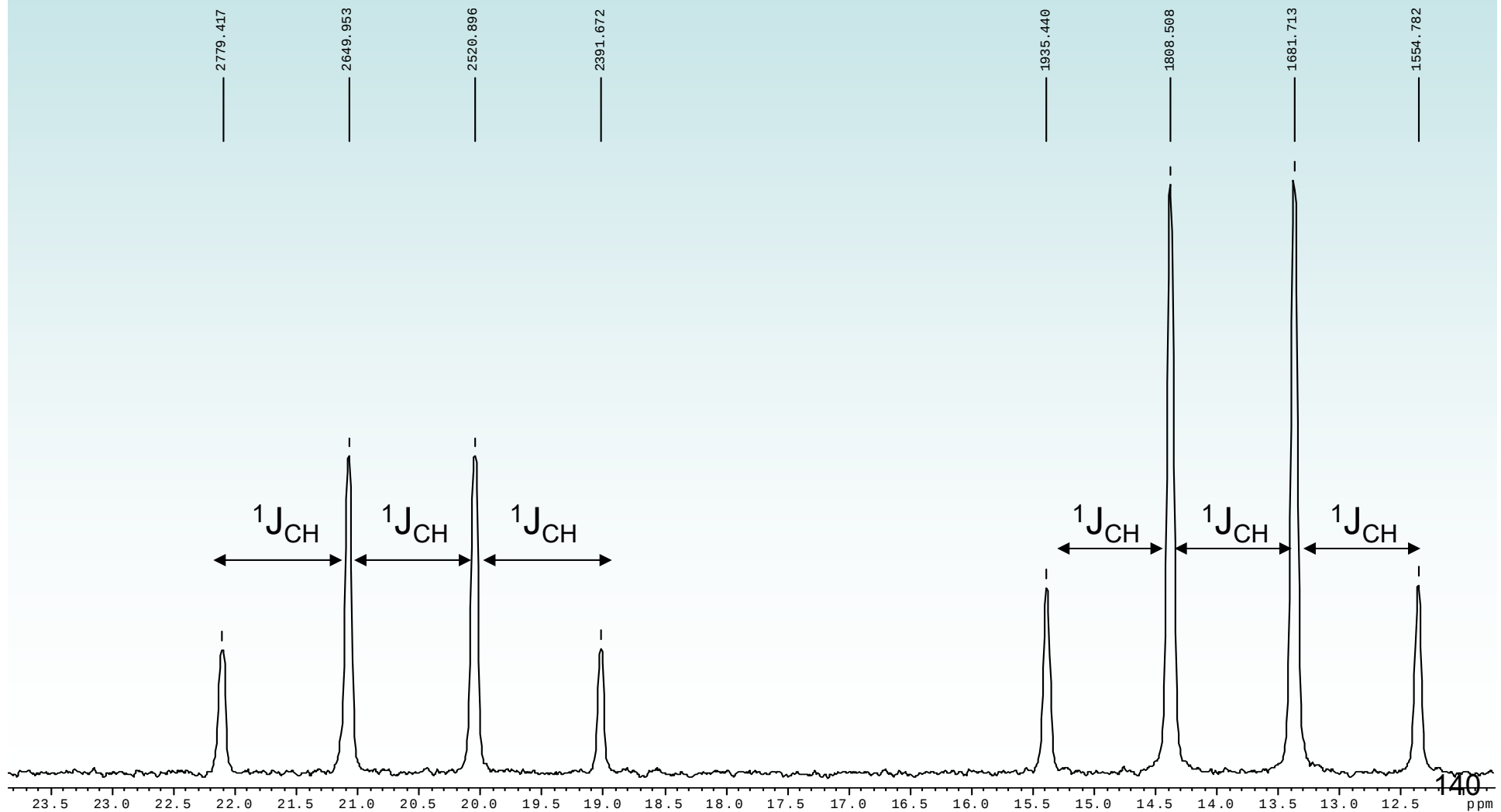


Beispiel: ^{13}C -gd von Essigsäureethylester

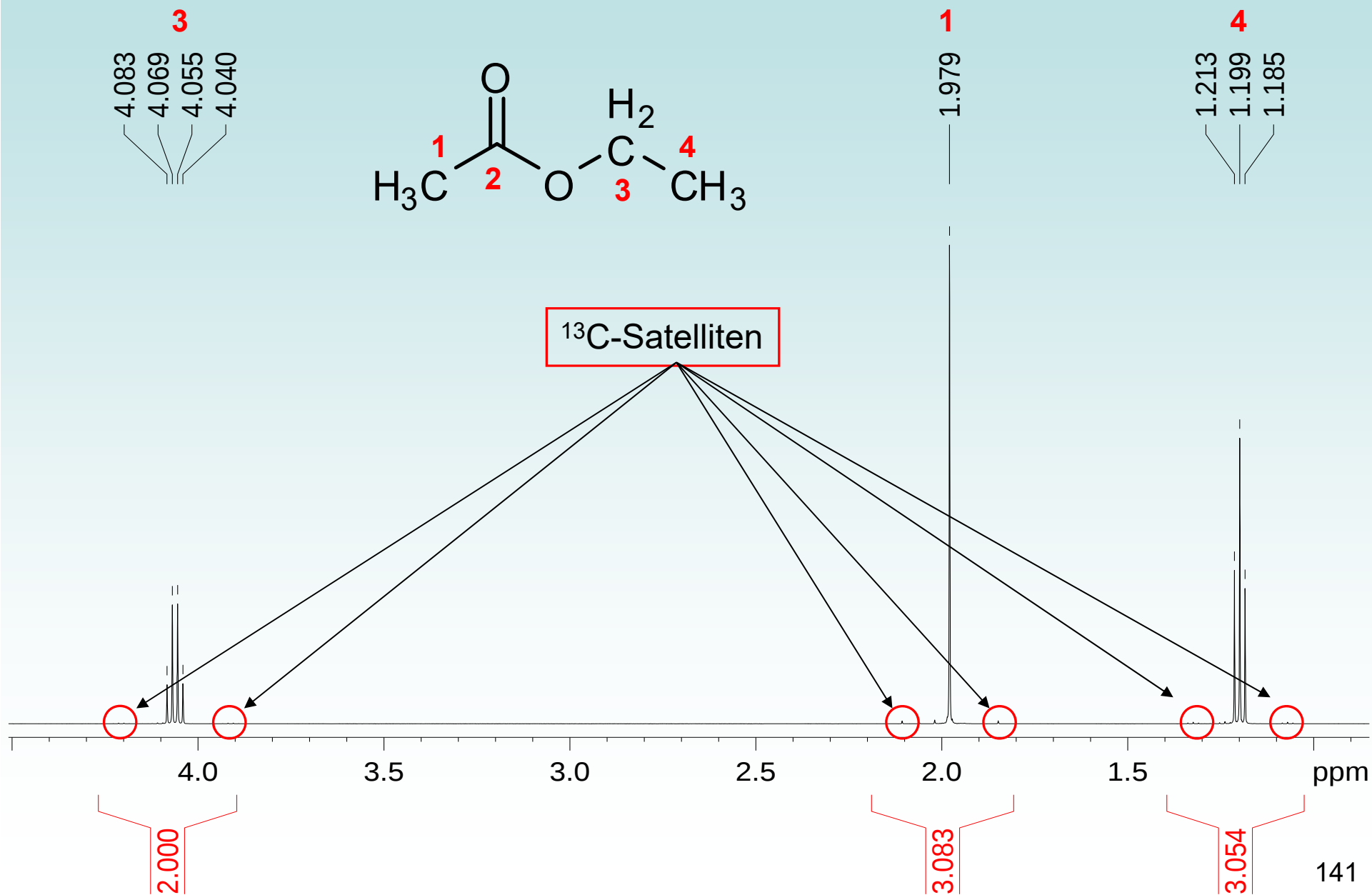


$$^1J_{\text{CH}} = 129 \text{ Hz}$$

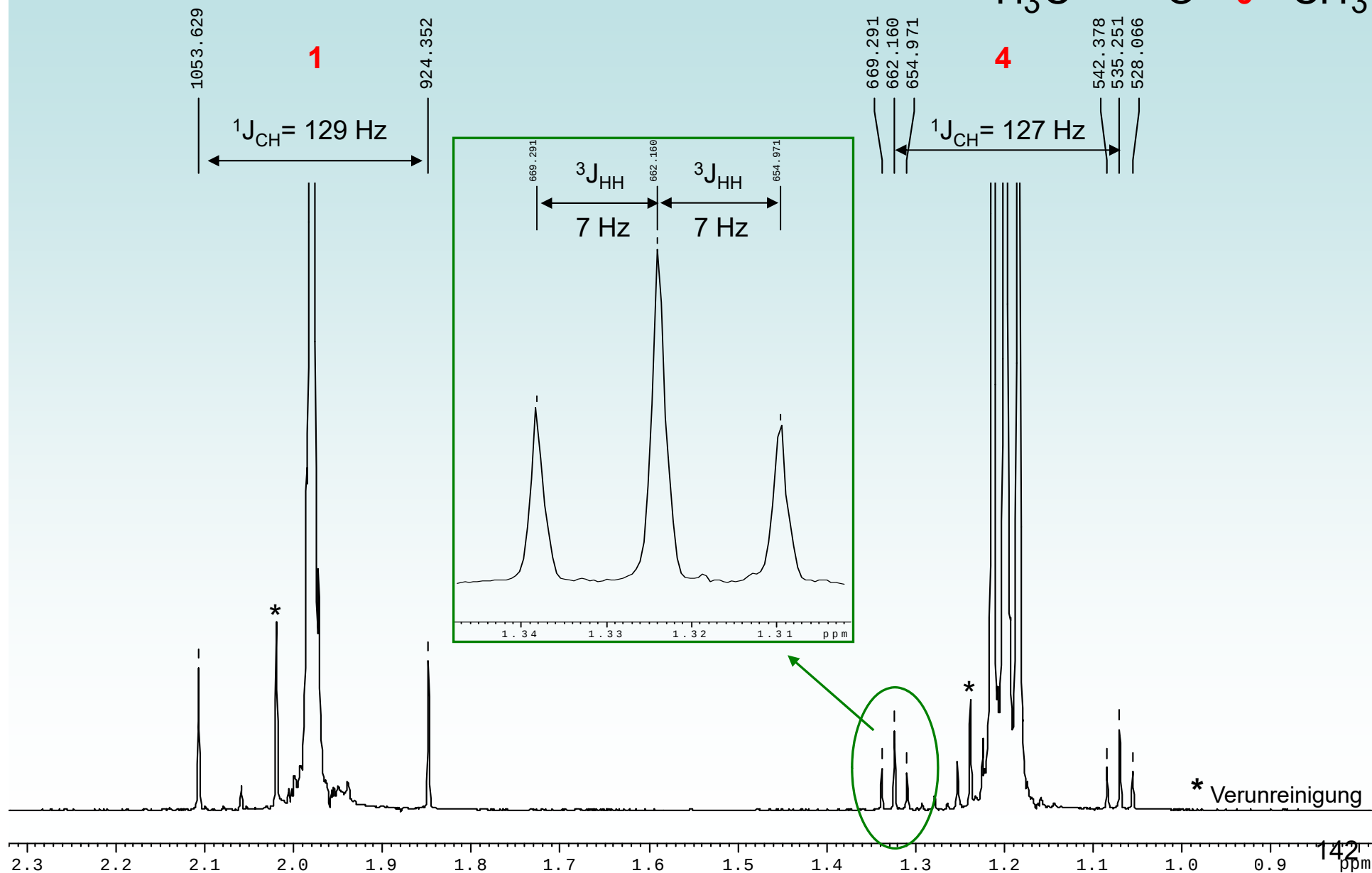
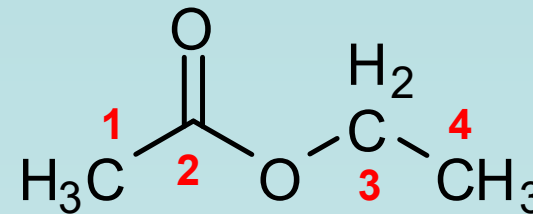
$$^1J_{\text{CH}} = 127 \text{ Hz}$$

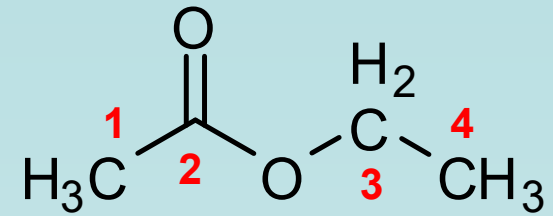


Beispiel: ^{13}C -gd von Essigsäureethylester / Vergleich mit dem ^1H -NMR-Spektrum:

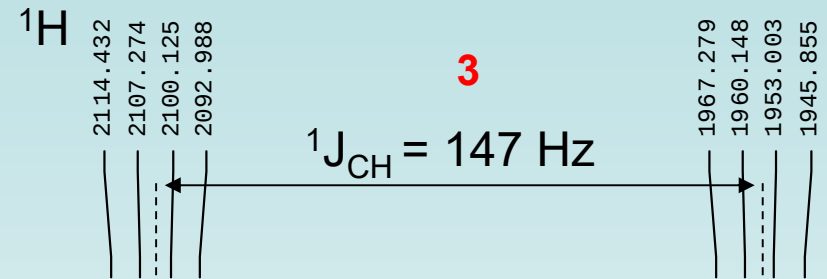
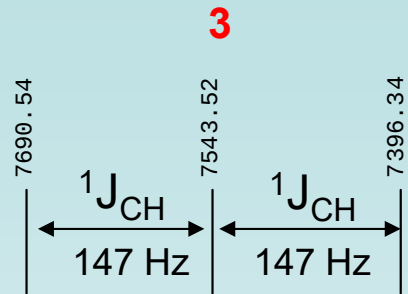


^{13}C -gd: CH-Kopplungskonstanten im ^1H -Spektrum von Essigsäureethylester

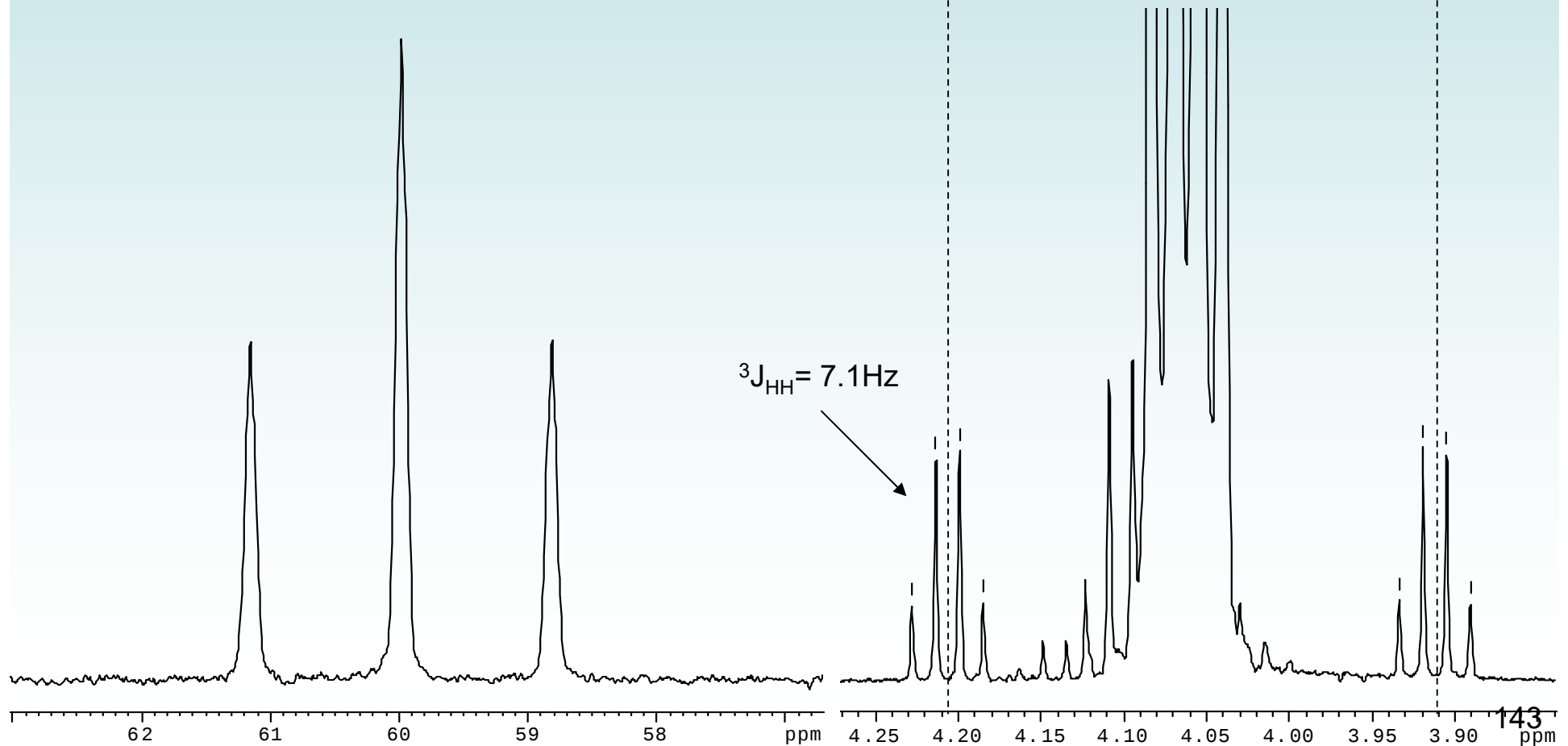




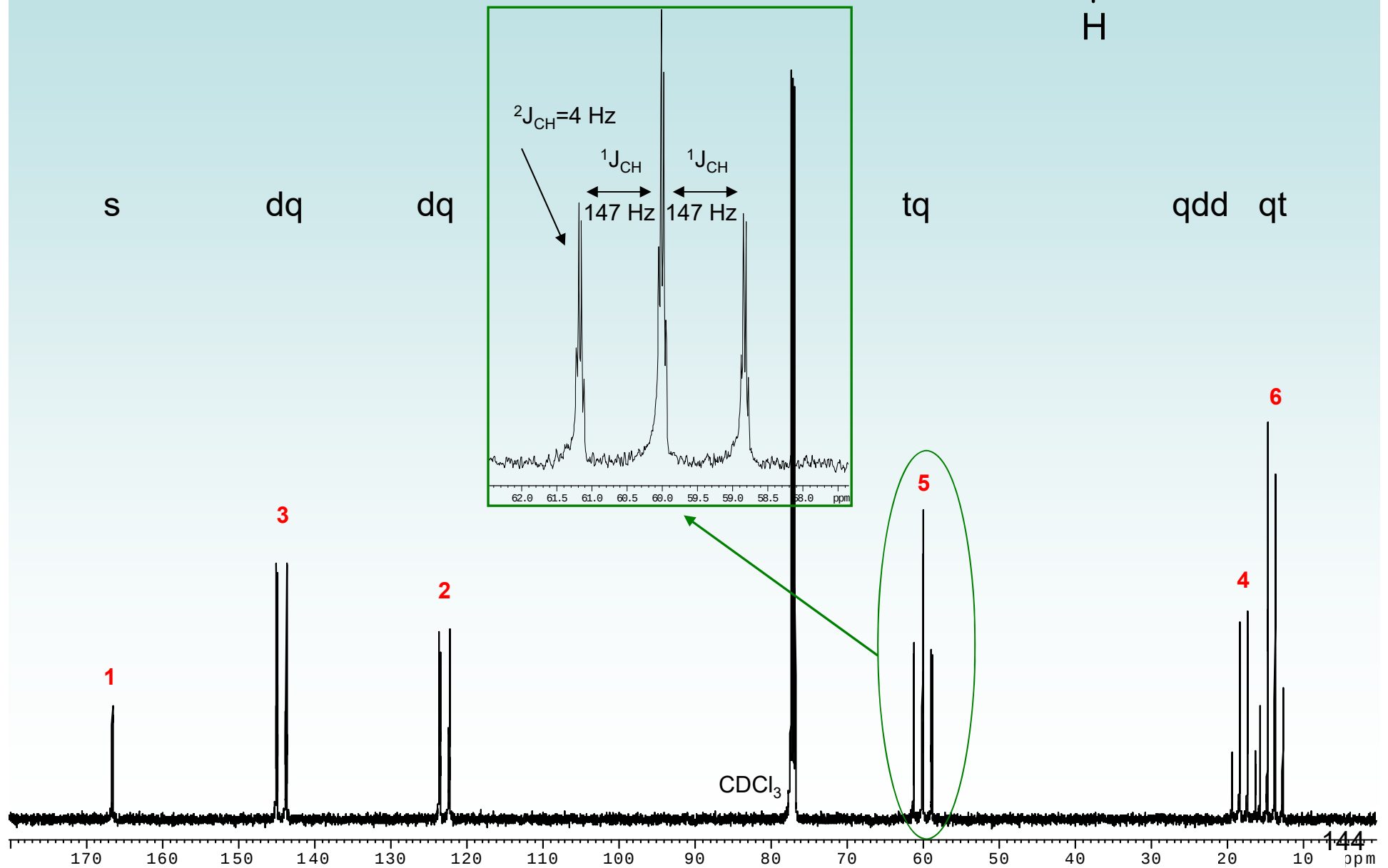
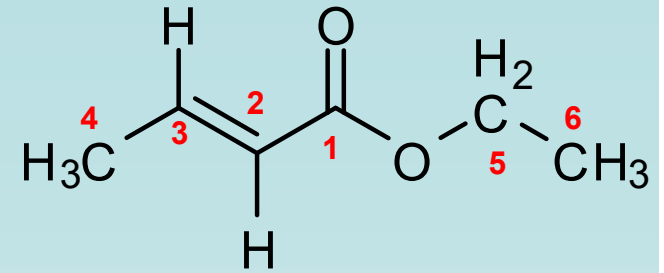
¹³C-gd



$^3J_{HH} = 7.1$ Hz



¹³C-gd von *trans*-Crotonsäureethylester:



Für $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstanten gilt die folgende empirische Gleichung:

$$^1J_{\text{CH}} = 500 \cdot \text{s-Anteil des C-Hybridorbitals}$$

s-Anteil des C-Hybridorbitals = 0.25 für sp^3
= 0.33 für sp^2
= 0.5 für sp

Die $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstante reicht nach dieser Formel von ca. 125 Hz bis 250 Hz und ist stets positiv. Bis heute hat man in Messungen Kopplungskonstanten von 100 Hz bis 320 Hz gefunden.

Neben der Hybridisierung der C-Atome haben auch die am C-Atom gebundenen Substituenten einen gewichtigen Einfluss auf die $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstante, wie die folgende Tabelle für Methanderivate belegt:

$^{13}\text{CH}_3\text{-X}$	$^1J_{\text{CH}}[\text{Hz}]$
F	149
Cl	150
OH	141
H	125
CH_3	125
Li	98

Die in der Tabelle beobachteten Substituenteneffekte lassen sich auch bei anderen gesättigten Verbindungsklassen beobachten. Daraus leitet sich die folgende allgemein gültige Regel ab:

Elektronegative Substituenten erhöhen, elektropositive Substituenten erniedrigen die $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstante.

Geminale CH-Kopplungskonstanten ($^2J_{\text{CH}}$) liegen zwischen +70 und -20 Hz. Klammert man die extremen Werte der Alkine aus, so reichen die Werte hier nur von +20 bis -10 Hz.

Vicinale CH-Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{CH}}$) sind stets positiv und reichen von 0 bis 15 Hz. Ihre Abhängigkeit vom Dihedralwinkel gleicht der Karplus-Kurve!

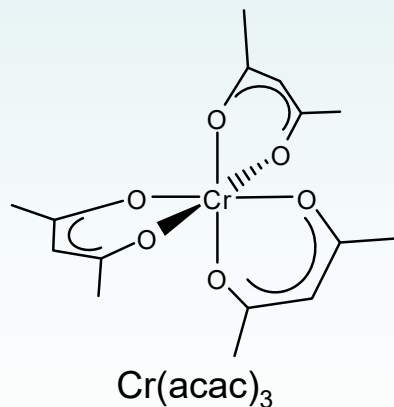
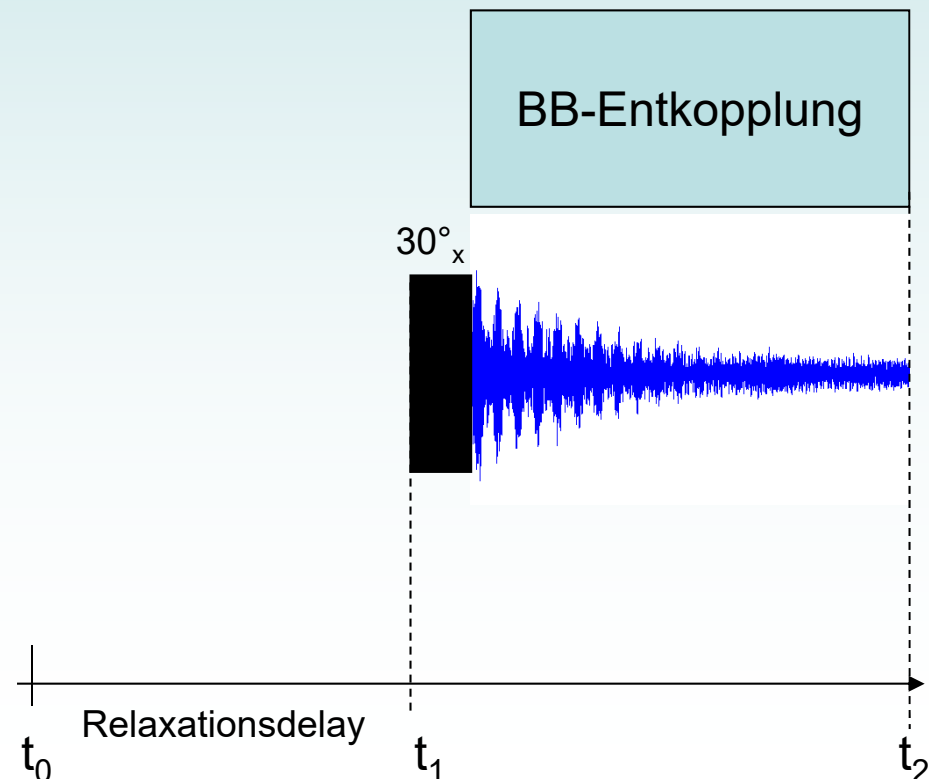
WICHTIG!

Für alle Benzolderivate gilt: $^3J_{\text{CH}} > ^2J_{\text{CH}}$

Zahlreiche Beispiele für CH-Kopplungskonstanten finden sich in:
Hesse, Meier, Zeeh: *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*

^{13}C -igd (igd= inverse gated decoupling)

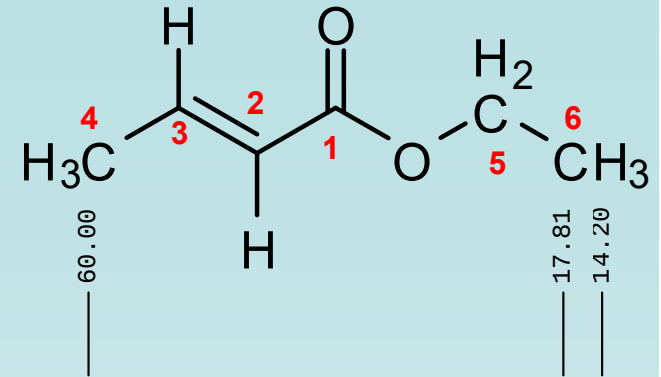
Dieses Verfahren erlaubt es **integrierbare ^{13}C -Spektren** aufzunehmen. Der Trick besteht dabei darin, dass der Entkoppler während der Pulssequenz (Anregung der C-Atome) ausgeschaltet ist und erst zur Aufnahme des FID eingeschaltet wird. Wichtig ist zudem, dass nach jedem Puls solange gewartet wird, bis alle ^{13}C -Atome wieder **vollständig relaxiert** sind. Das kann je nach Molekül bis zu 30 s oder länger dauern und führt zu entsprechend langen Messzeiten. Abhilfe bei diesem Problem schafft der Zusatz von kleinen Mengen (10 bis 100 mmol l^{-1}) des stabilen paramagnetischen Komplexes **Cr(acac) $_3$** . Durch die Wechselwirkung mit den ungepaarten Elektronen des Komplexes relaxieren die C-Spins viel schneller, sodass auch Spins mit normalerweise sehr hoher Relaxationszeit (z.B. Carbonyl-Kohlenstoffatome) vollständig relaxieren können und so ein korrektes Integral liefern.

 ^1H -Kanal ^{13}C -Kanal

^{13}C -NMR-Spektroskopie

Spezielle Messverfahren

Beispiel: ^{13}C -igd von trans-Crotonsäureethylester
(Wartezeit zwischen den Pulsen: 8 s)



166.49

144.26

122.81

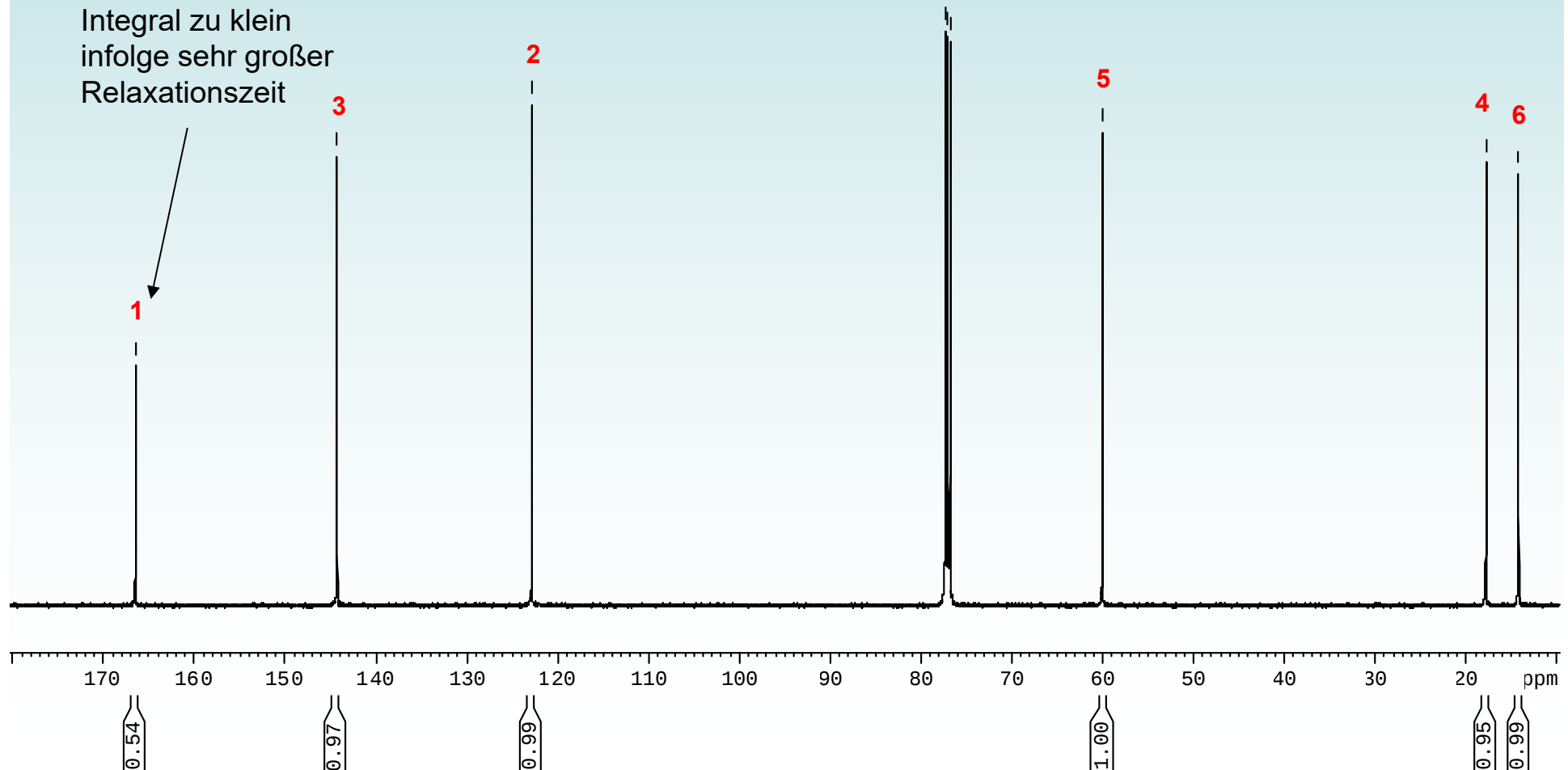
77.29
77.03
76.78

60.00

17.81

14.20

Integral zu klein
infolge sehr großer
Relaxationszeit



2D-Methoden in der NMR-Spektroskopie

Heute gehören neben den bisher besprochenen 1D-Messverfahren (Standard ^1H und ^{13}C , DEPT etc.) auch zweidimensionale Methoden zum Routinerepertoire der NMR-Spektroskopie. Bei diesen Verfahren wird durch hier nicht näher erläuterte Pulssequenzen ein Spektrum erzeugt, dass 2 Frequenzachsen (bzw. 2 Achsen mit chemischer Verschiebung) hat. Die Signale sind dann Peaks, die senkrecht auf der von den Frequenzachsen aufgespannten Ebene stehen.

Solche zweidimensionalen Spektren erlauben es, direkt zu ermitteln, welche Kerne eines Moleküls miteinander koppeln. Die erhaltenen Informationen sind im Gegensatz zu den 1D-Spektren in vielen Fällen eindeutig, was diese Spektren so wertvoll macht.

2D-Spektren haben im Vergleich zu eindimensionalen Spektren drei Nachteile:

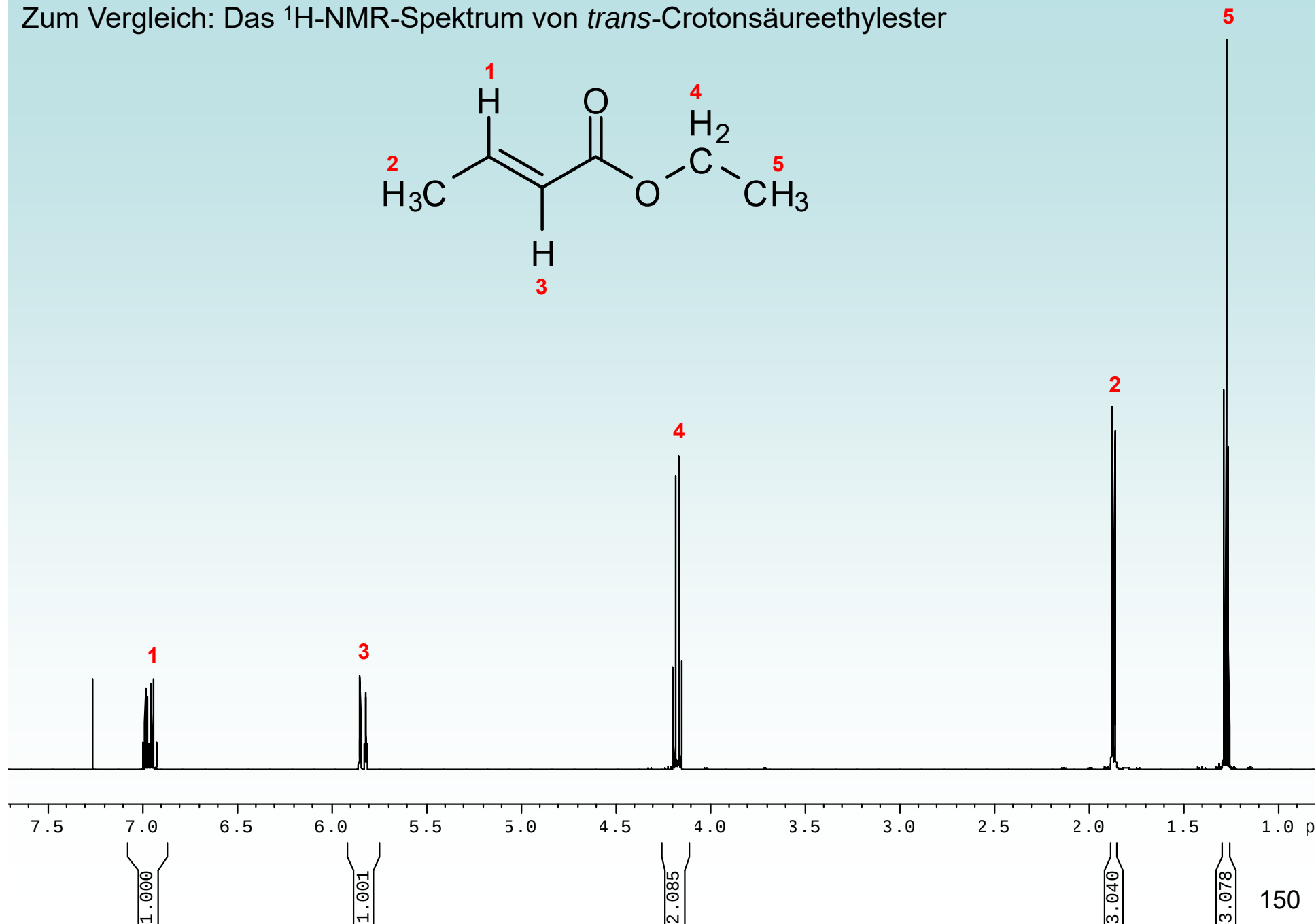
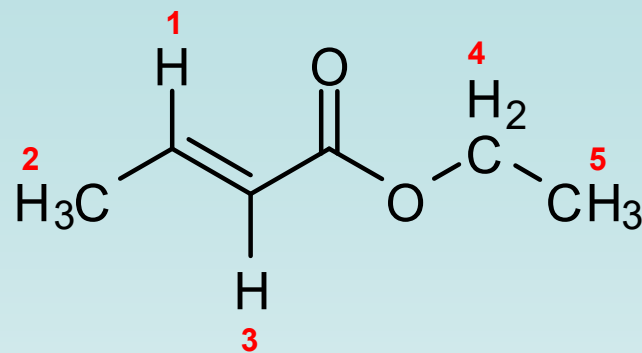
1. Die Auflösung ist geringer.
2. Die Messzeit ist vergleichsweise lang.
3. In vielen Fällen lassen sich die Kopplungskonstanten nicht direkt ermitteln (Ausnahme: J-aufgelöste Spektren).

Diese Nachteile werden aber durch die enthaltenen Informationen mehr als nur aufgewogen.

Im Rahmen dieser Veranstaltung besprechen wir 3 Typen von 2D-Spektren:

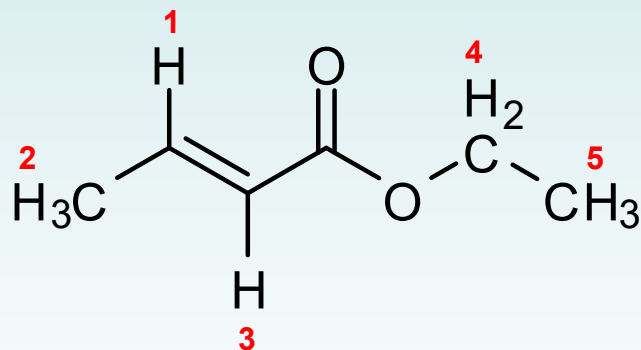
1. COSY: H-H-Korrelationen
2. HMQC: $^1\text{J}_{\text{CH}}$ -Korrelationen
3. HMBC: $^2\text{J}_{\text{CH}}$ - und $^3\text{J}_{\text{CH}}$ -Korrelationen

Zum Vergleich: Das ^1H -NMR-Spektrum von *trans*-Crotonsäureethylester



Das COSY-Spektrum (genauer ^1H - ^1H -COSY) ist ein 2D-Spektrum auf dessen beiden Achsen die chemische Verschiebung des ^1H -NMR-Spektrums der untersuchten Substanz abgetragen ist und das Aussagen über die indirekte Spin-Spin-Kopplung der Protonen im Molekül liefert.

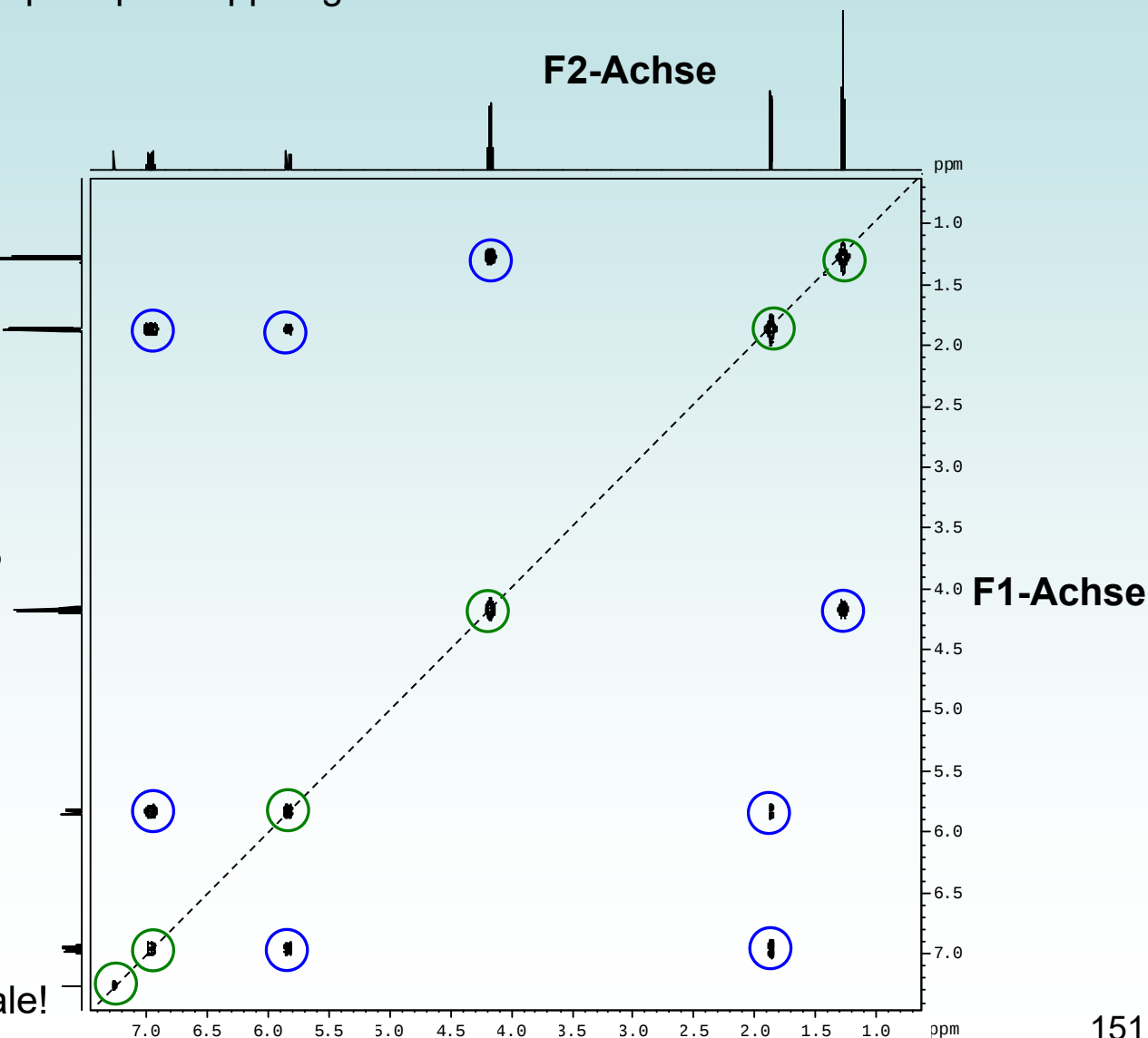
Beispiel:
COSY von
trans-Crotonsäureethylester
(CDCl_3)



○ Diagonalpeaks

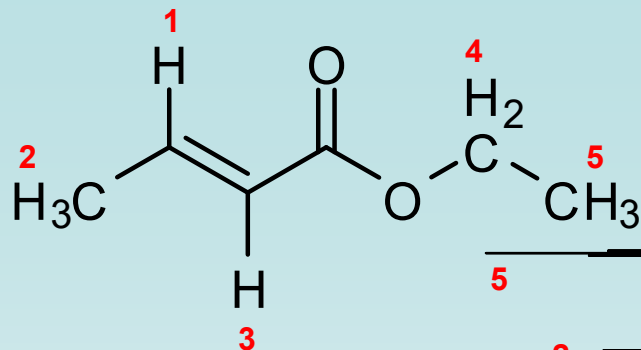
○ Crosspeaks

Die Crosspeaks verteilen sich
spiegelbildlich um die Diagonale!



2D-Methoden

COSY



Welche Protonen miteinander koppeln folgt direkt aus den Crosspeaks:

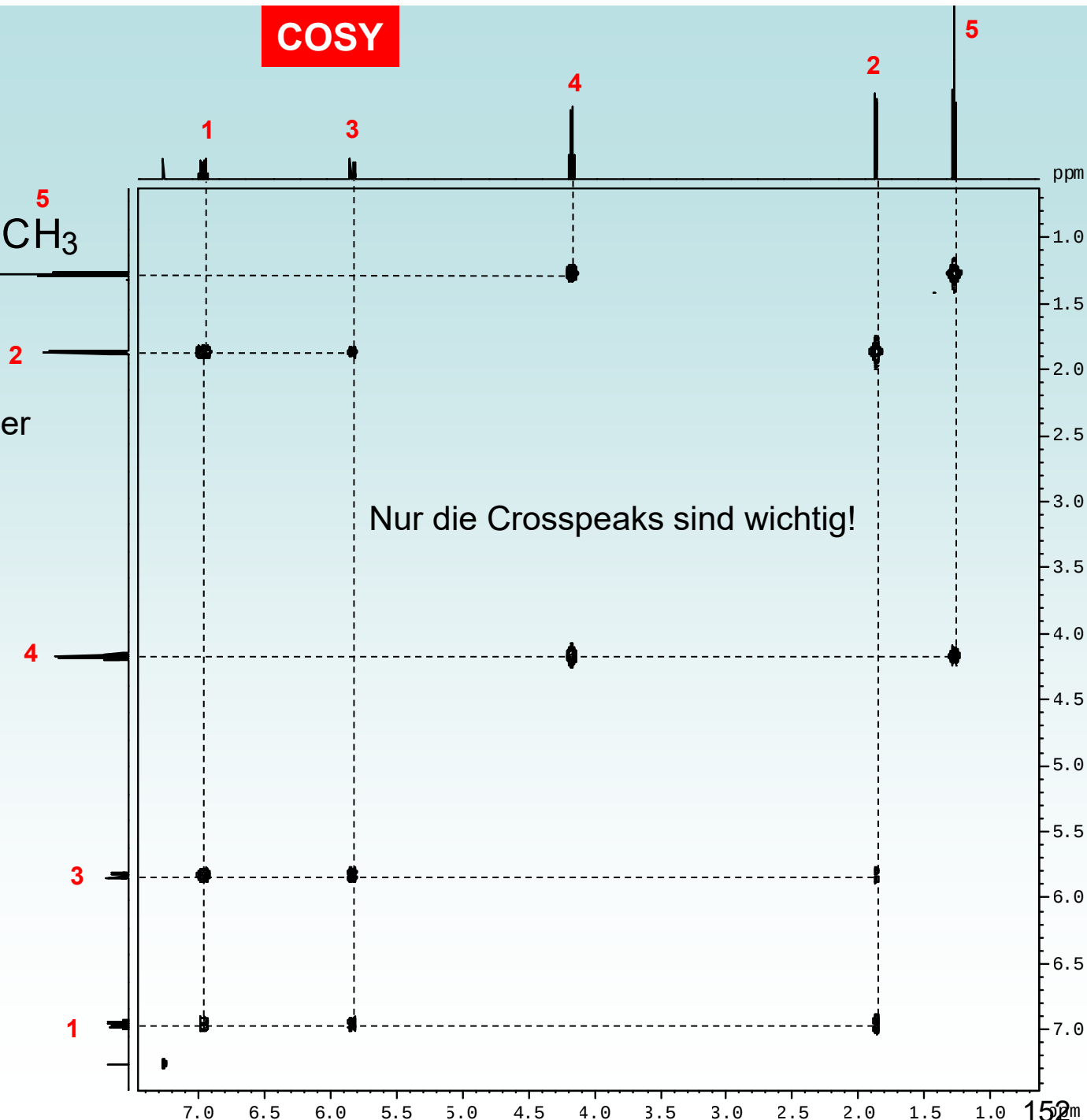
1 → 2 und 3

3 → 2 und 1

4 → 5

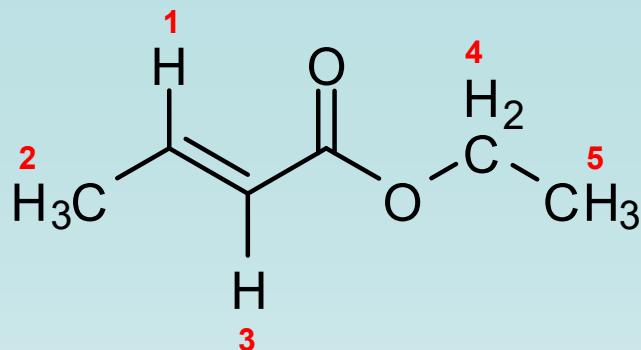
2 → 3 und 1

5 → 4



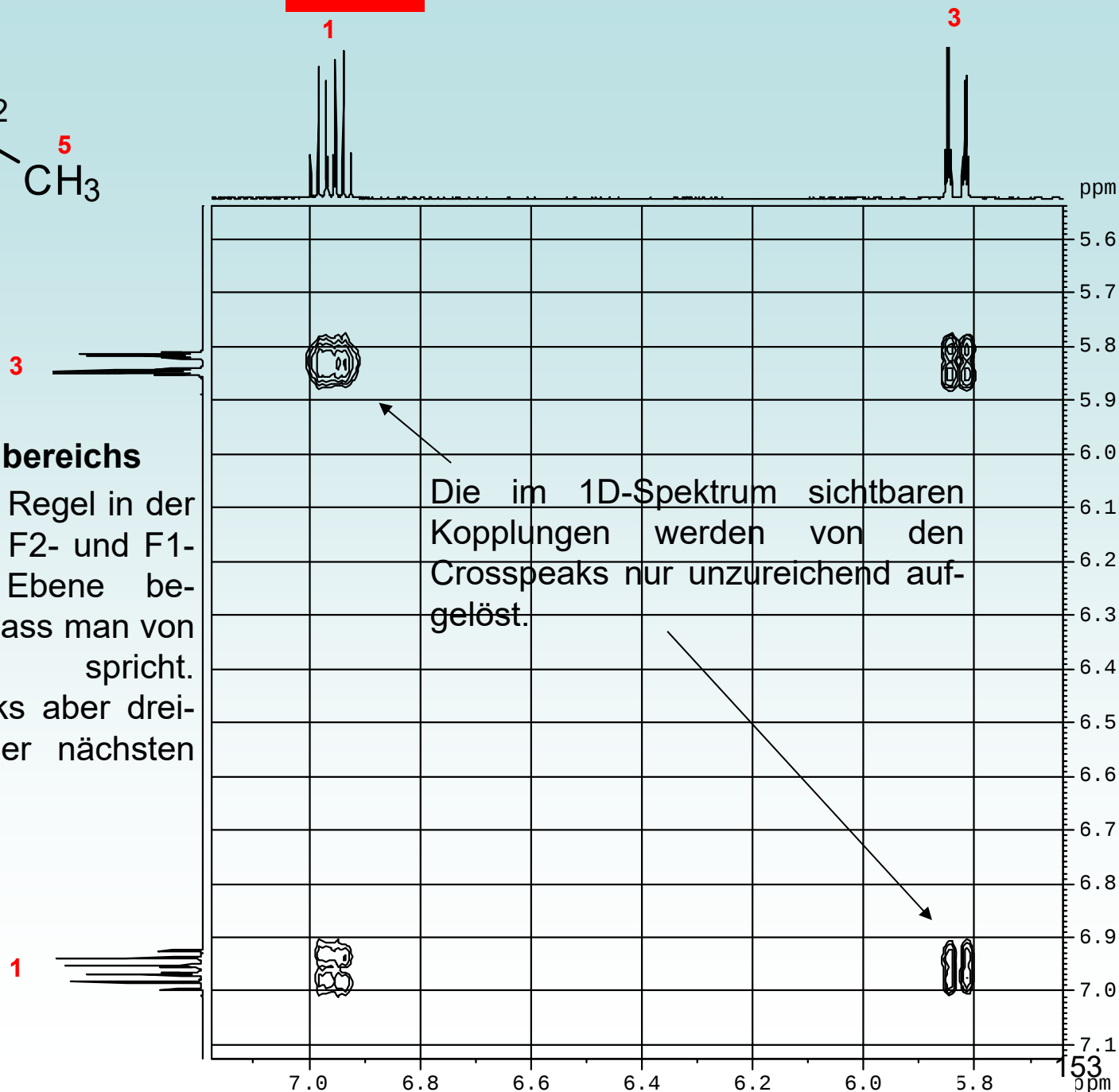
2D-Methoden

COSY



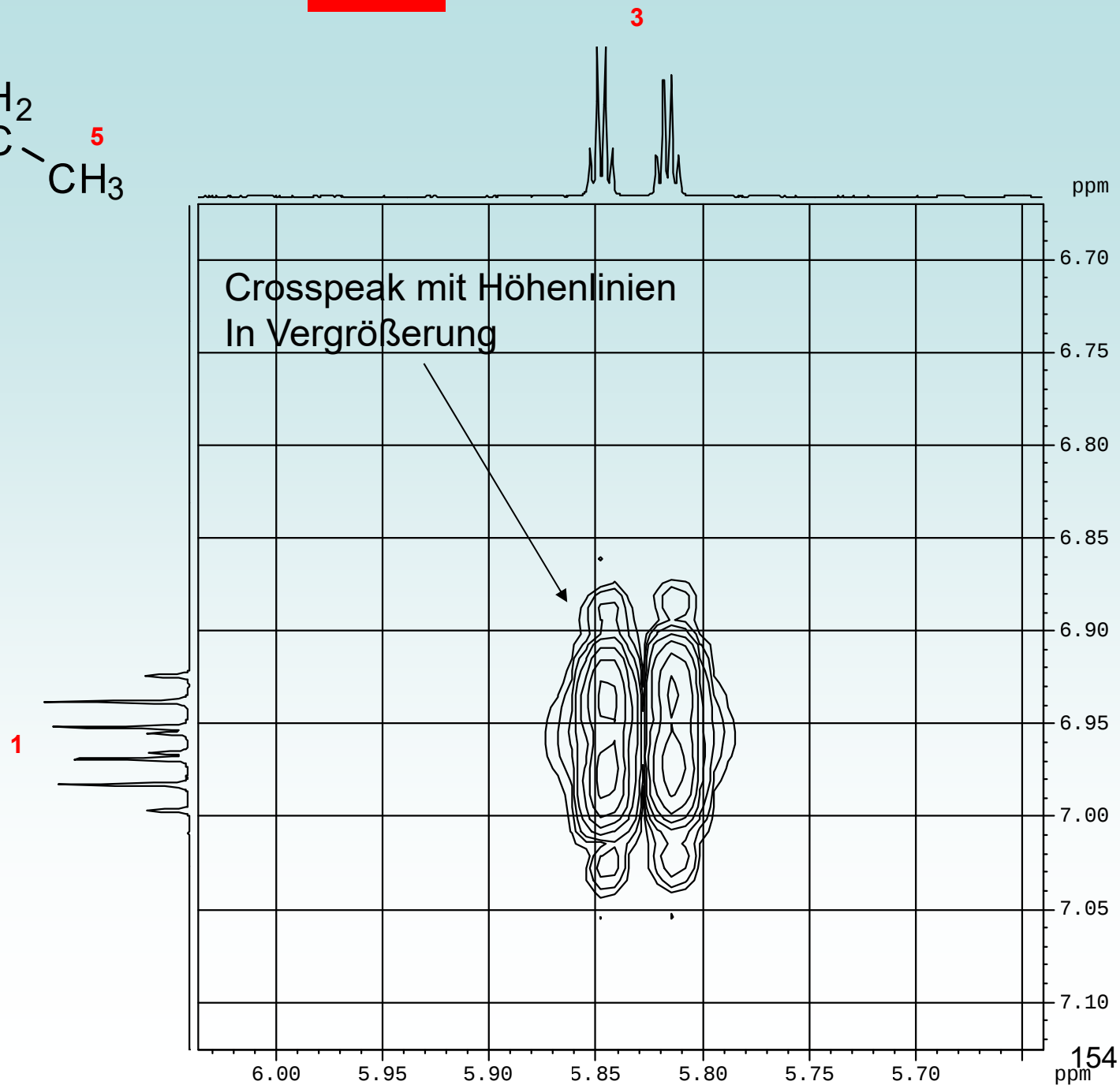
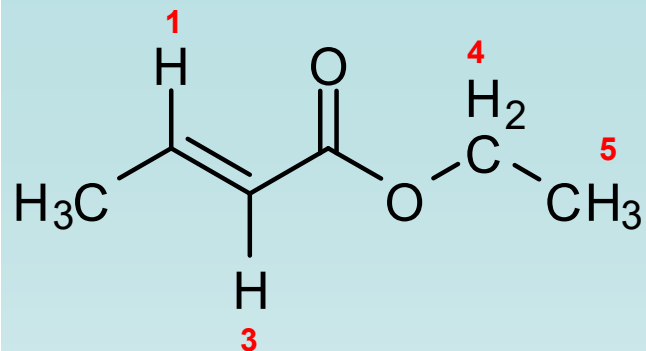
Vergrößerung des Olefinbereichs

Das Spektrum wird in der Regel in der **Aufsicht** auf die von der F2- und F1-Achse aufgespannten Ebene betrachtet, was dazu führt, dass man von einem 2D-Spektrum spricht. Tatsächlich sind die Peaks aber dreidimensional, was auf der nächsten Folie zu sehen ist.

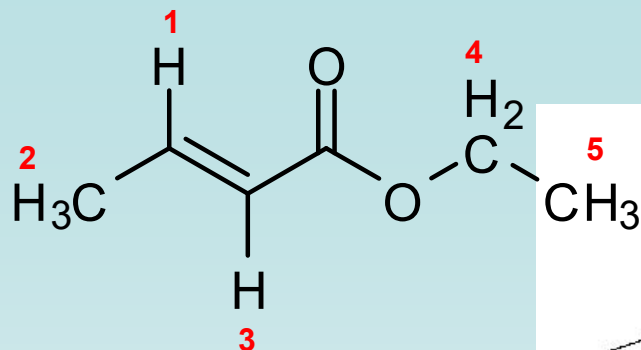


2D-Methoden

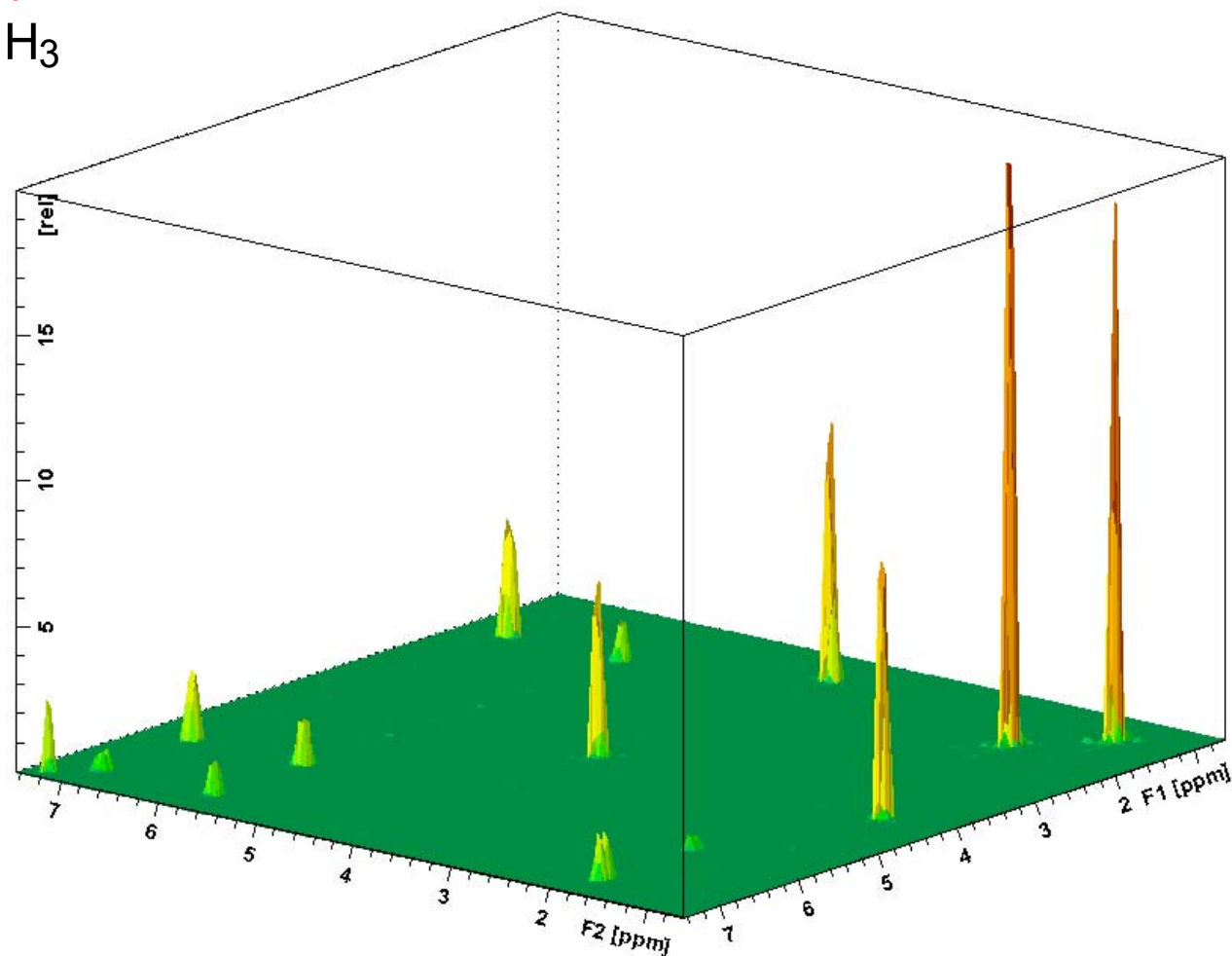
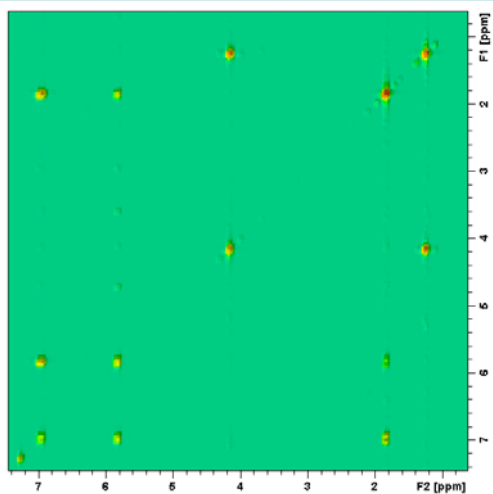
COSY



Seitenansicht des COSY-Spektrums



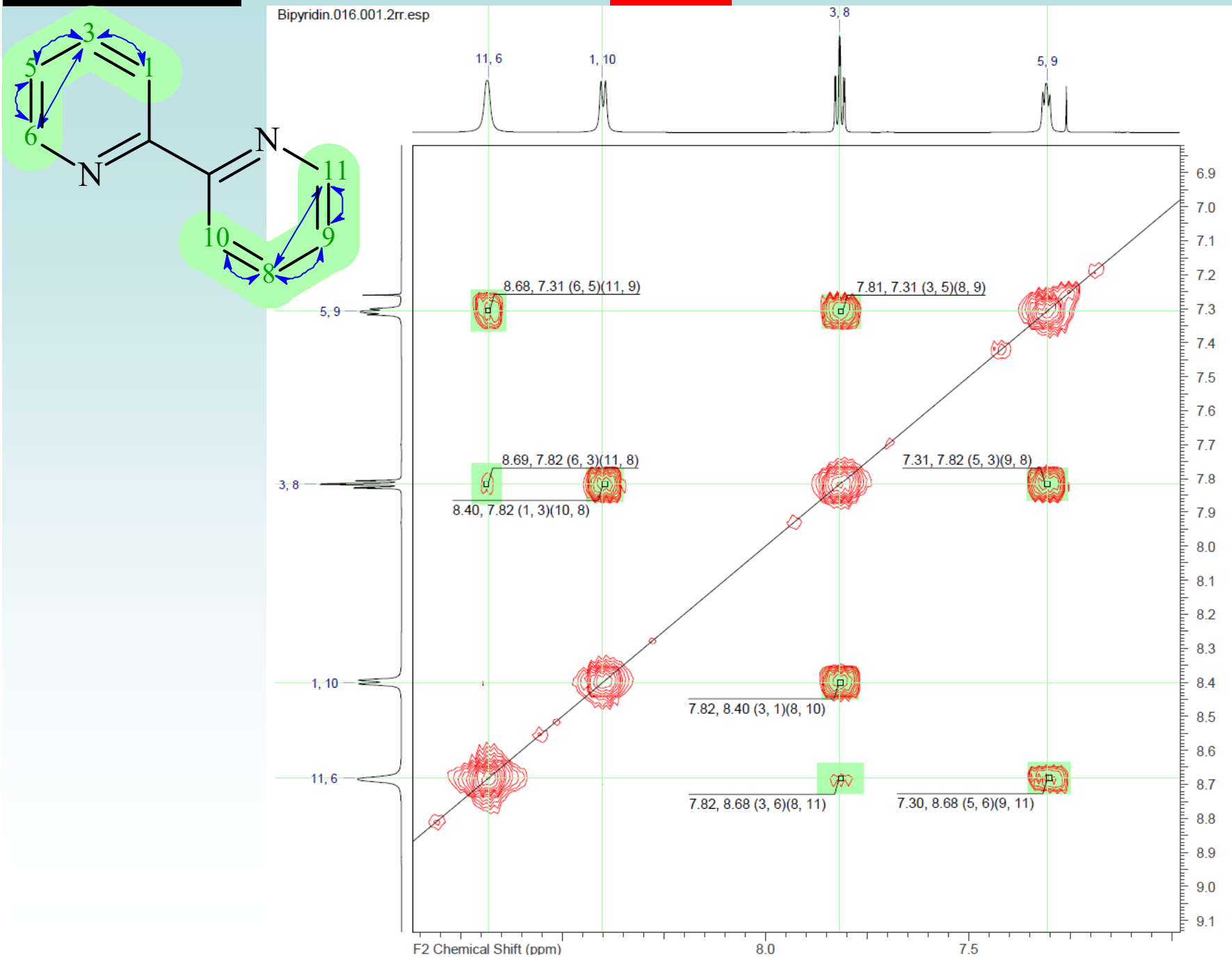
Aufsicht

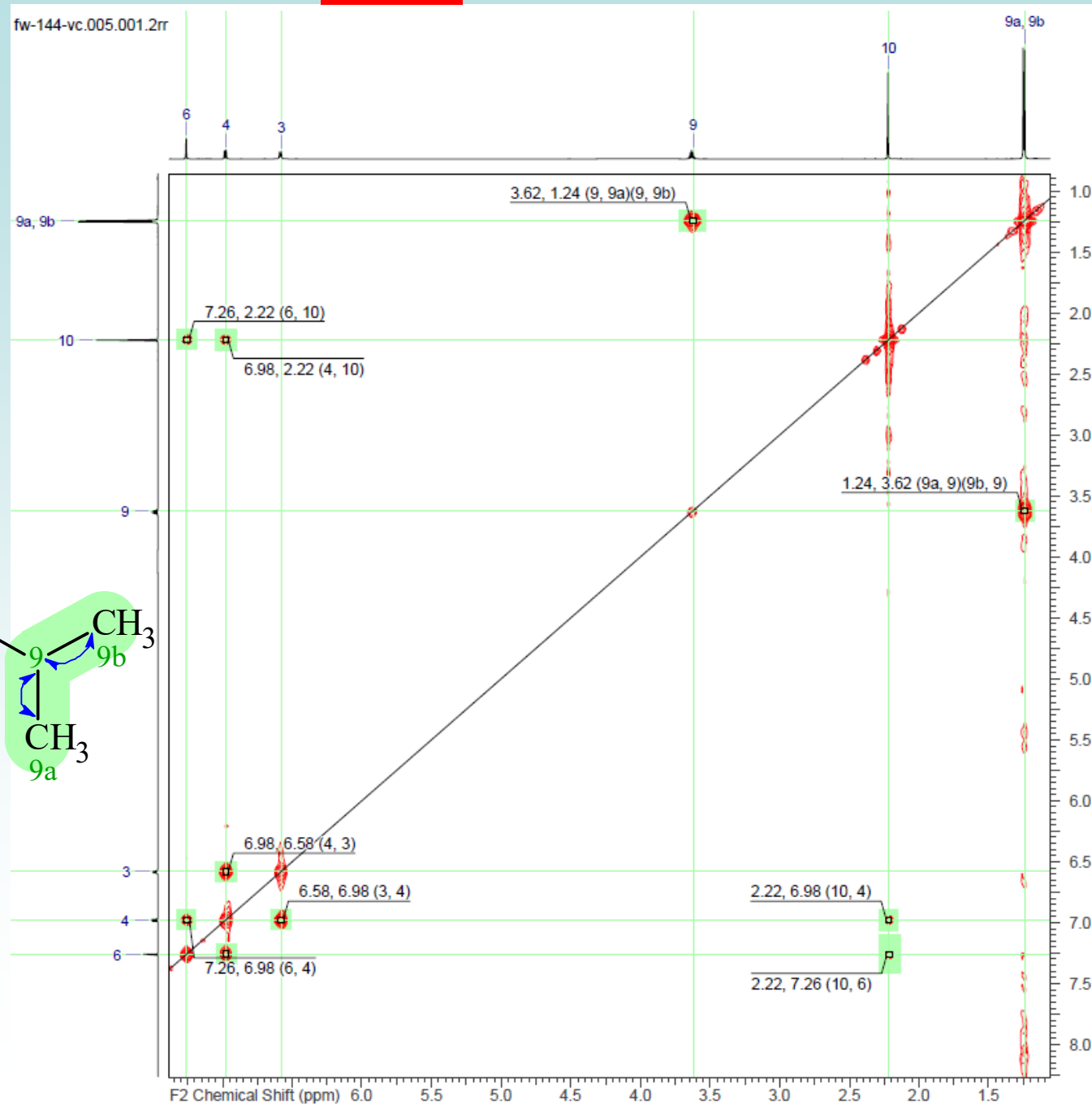
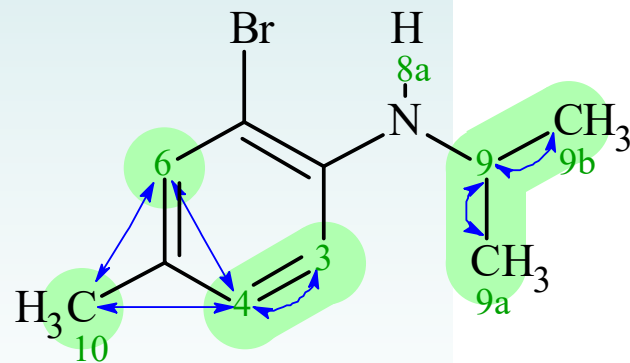


In der Regel werden 2D-Spektren in einer schwarz-weißen Aufsicht dargestellt (vgl. vorhergehende Folien), da diese die größte Übersicht gewährt.

2D-Methoden

COSY



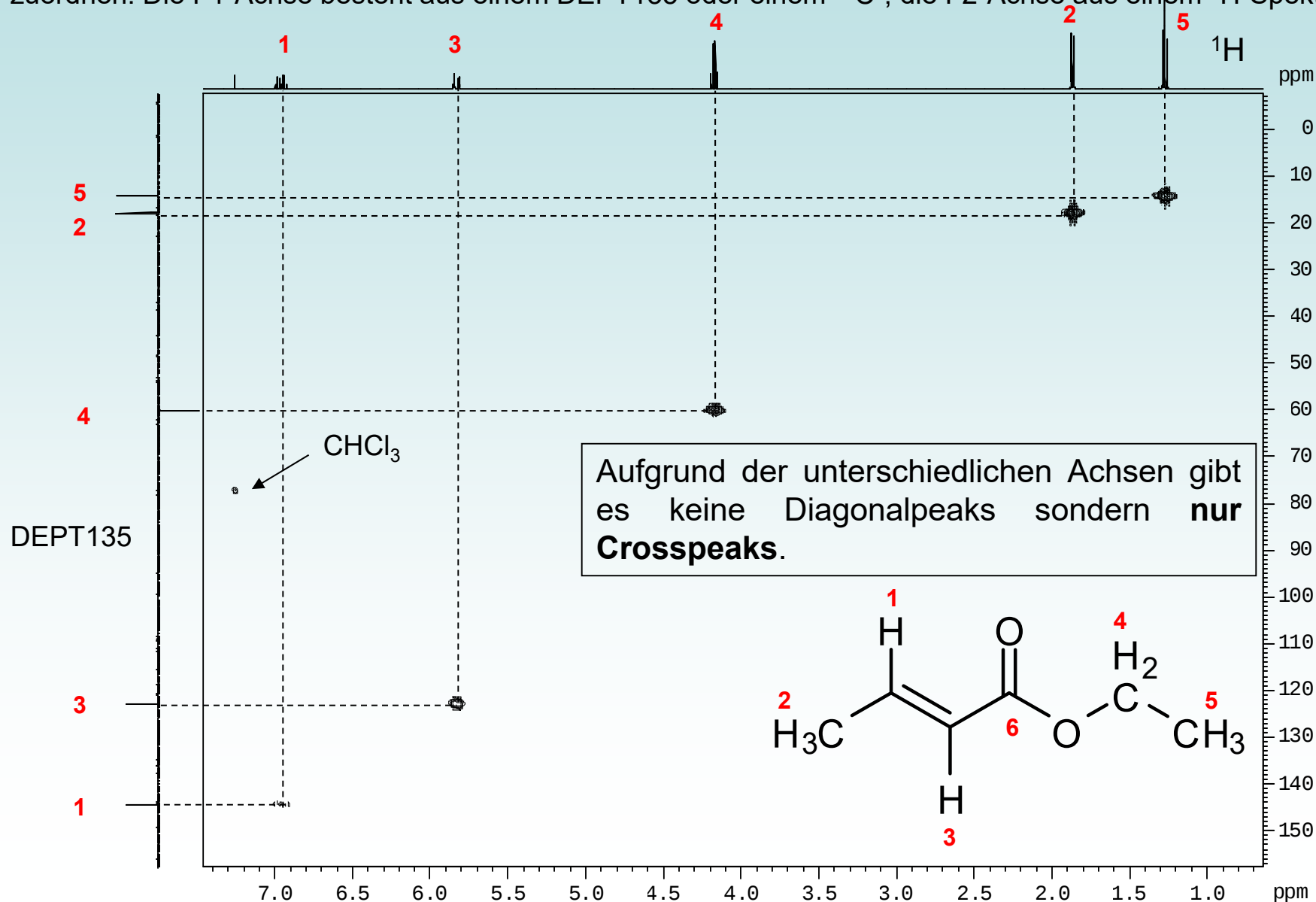


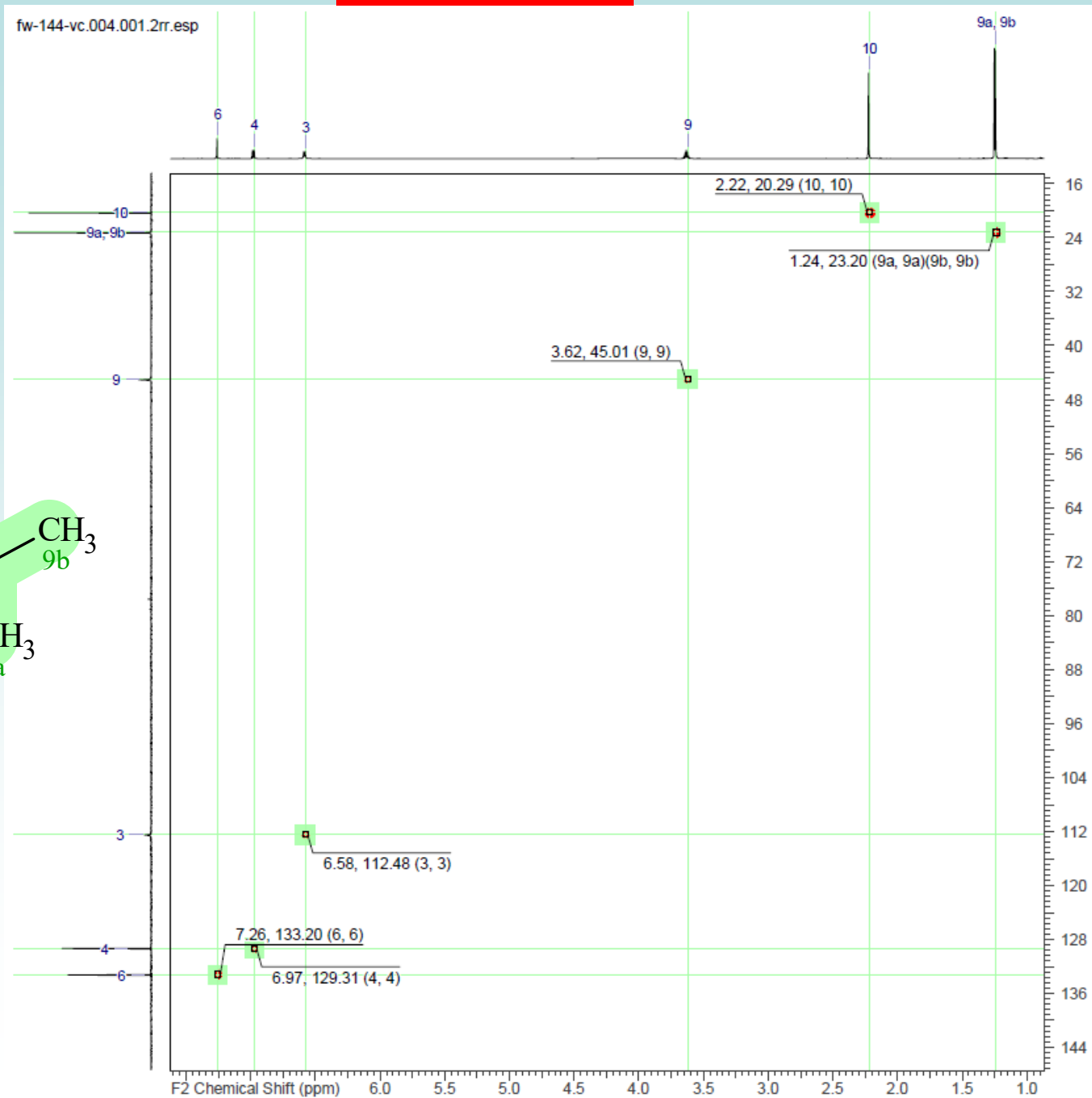
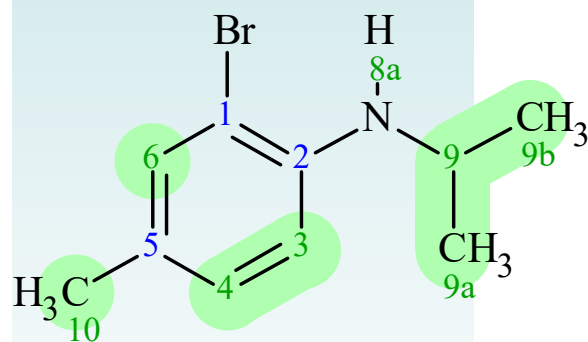
2D-Methoden

HMQC / HSQC

HMQC= **H**eteronuclear **m**ultiple-**q**uantum **c**orrelation HSQC= **H**eteronuclear **s**ingle-**q**uantum **c**orrelation

Diese Spektrentypen korrelieren ^{13}C -Atome mit den direkt an ihnen gebundenen H-Atomen. Ist also die Zuordnung der H-Atome schon gesichert, so lassen sich mit dieser Methode auch die C-Atome zweifelsfrei zuordnen. Die F1-Achse besteht aus einem DEPT135 oder einem ^{13}C -, die F2-Achse aus einem ^1H -Spektrum.



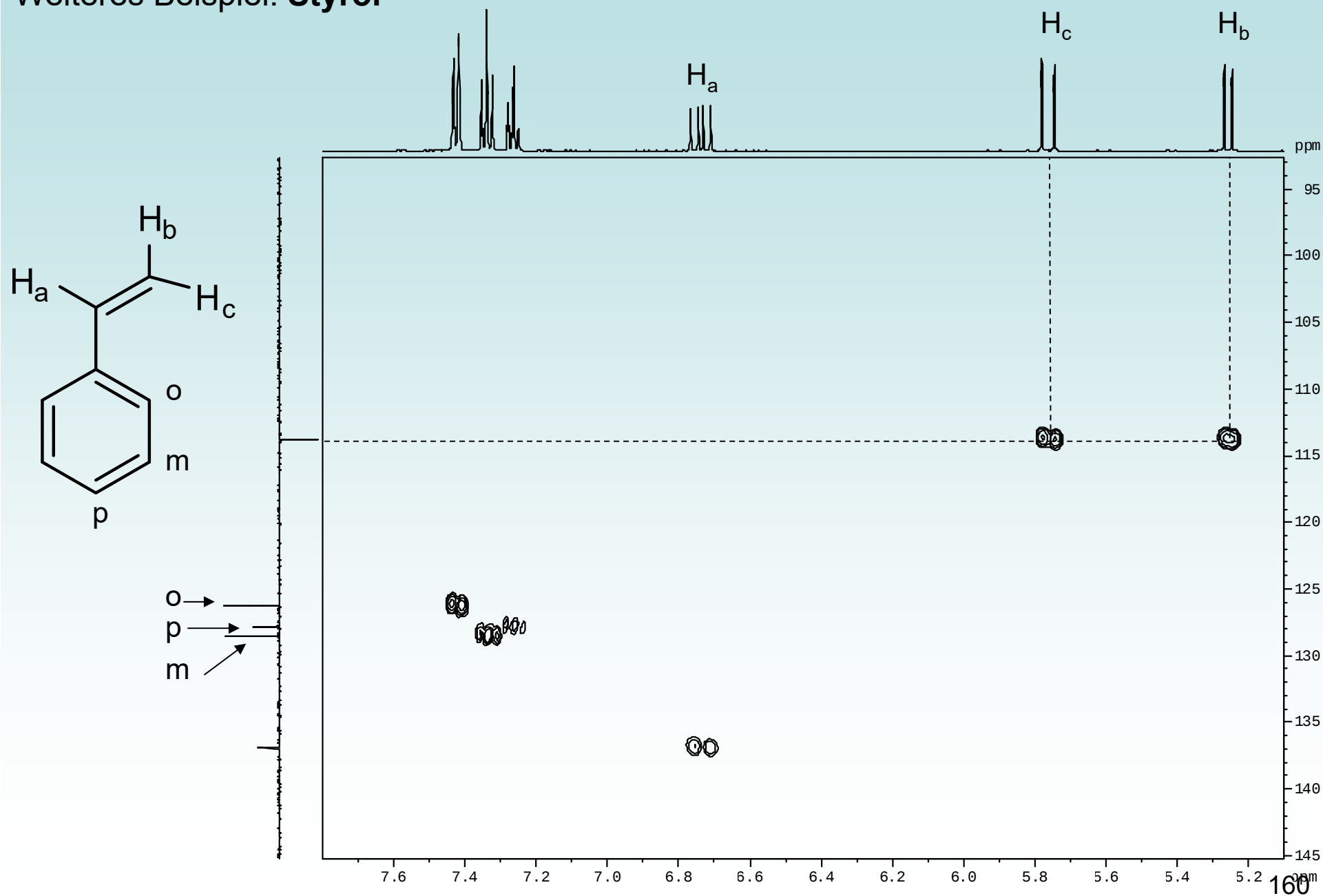


2D-Methoden

Weiteres Beispiel: **Styrol**

HMQC/HSQC

Diastereotope Protonen
der CH₂-Gruppe



HMBC = Heteronuclear **M**ultiple **B**ond **C**orrelation

HMBC-Spektren haben sehr große Ähnlichkeit mit HMQC-Spektren. Es werden also die chemischen Verschiebungen von Protonen mit den chemischen Verschiebungen von C-Atomen korreliert.

Unterschied: HMQC korreliert direkt gebundene CH-Paare

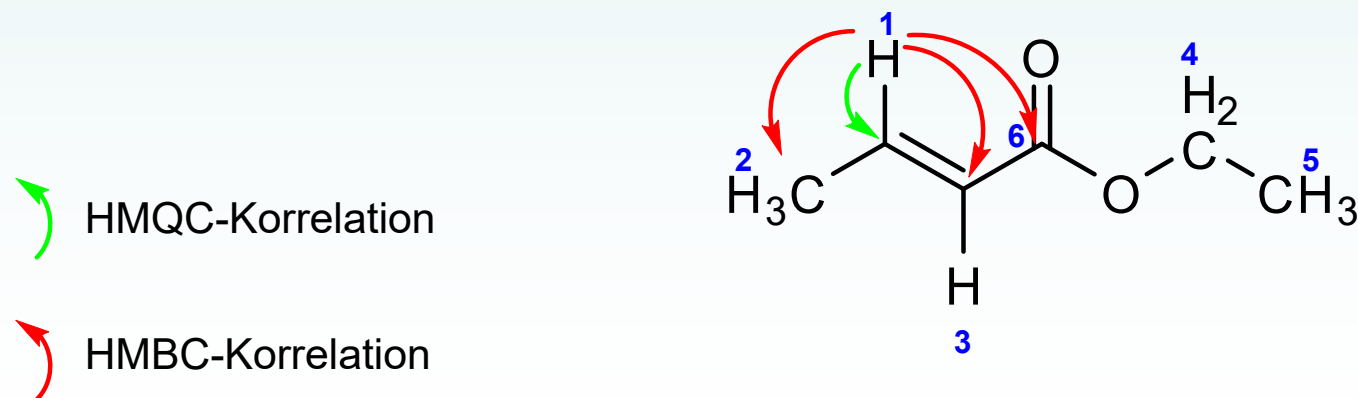
HMBC korreliert H-Atome mit C-Atomen, die 2 **und** 3 Bindungen entfernt sind.

Manchmal sind auch $^1J_{CH}$ -Korrelationen im HMBC zu sehen. Diese sind daran zu erkennen, dass die Peaks in der F2-Achse zum Dublett aufgespalten sind. In seltenen Fällen können auch $^4J_{CH}$ -Kopplungen beobachtet werden (ungesättigte Systeme).

Beispiel: Das Proton **1** von Crotonsäureethylester

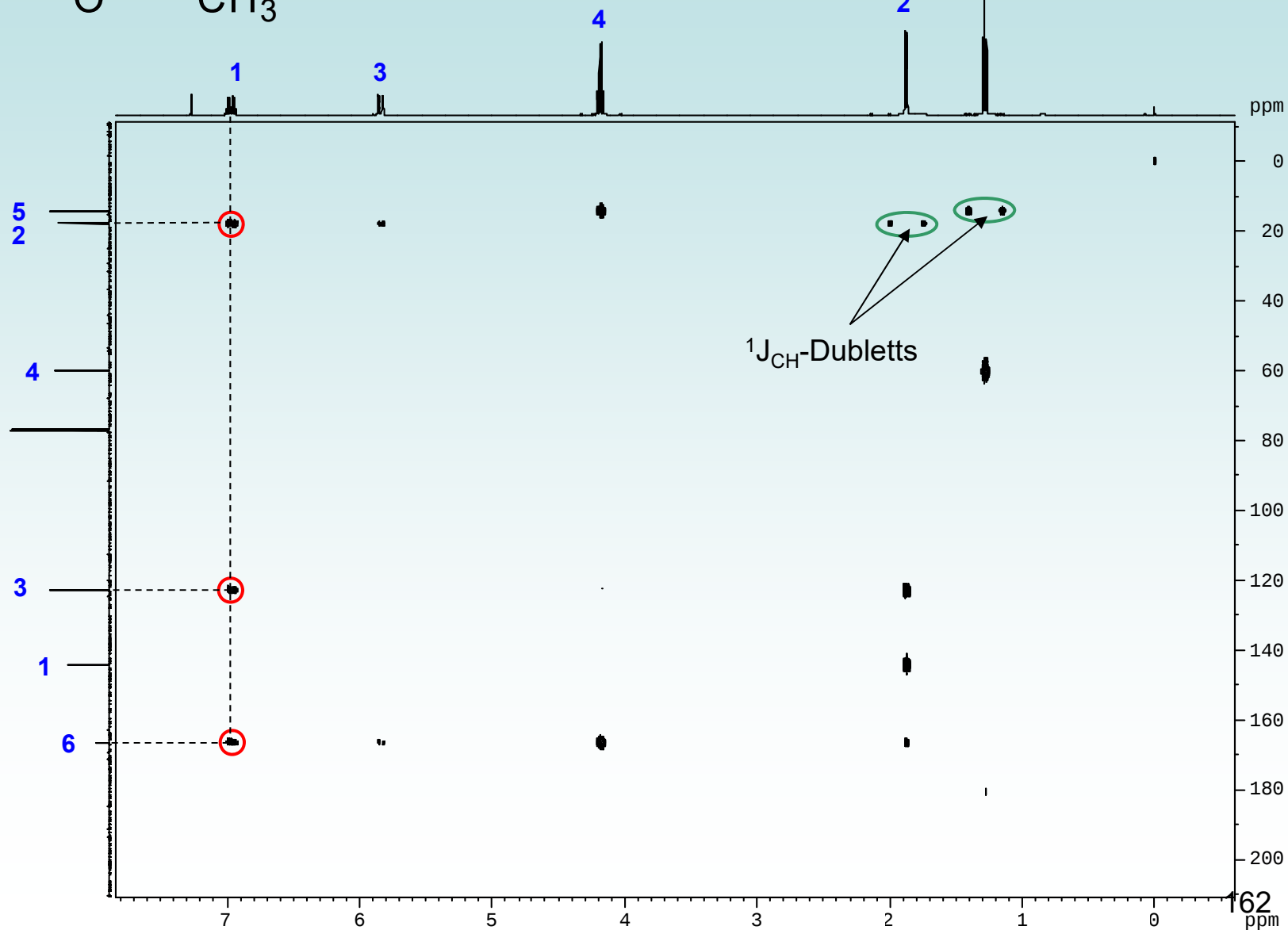
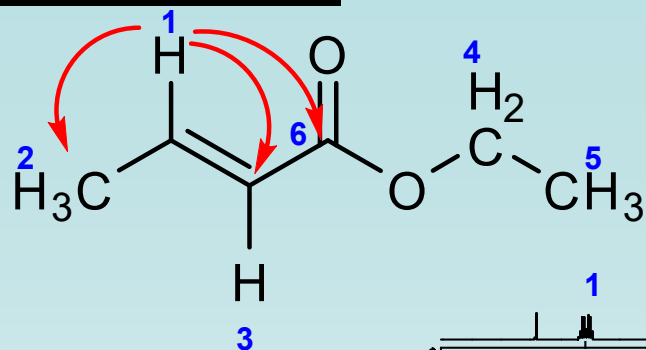
Im HMQC wird man nur einen Peak für dieses Proton finden.

Im HMBC erwartet man drei Peaks, da 3 C-Atome zwei bzw. drei Bindungen entfernt sind.



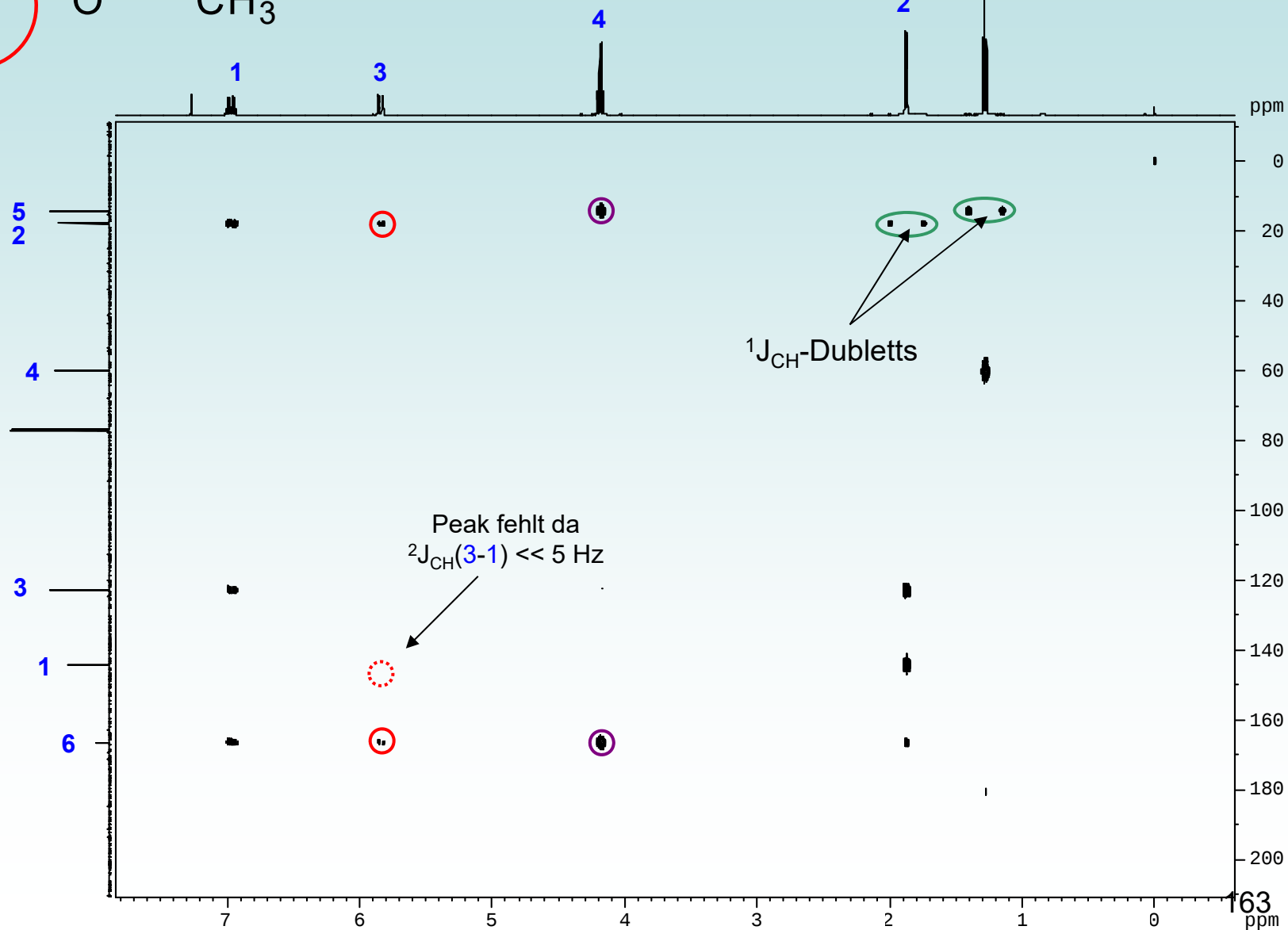
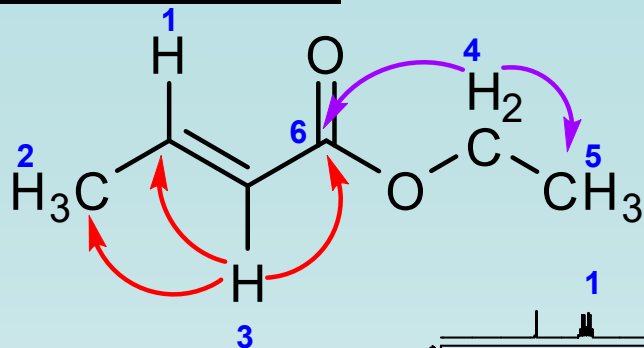
2D-Methoden

HMBC



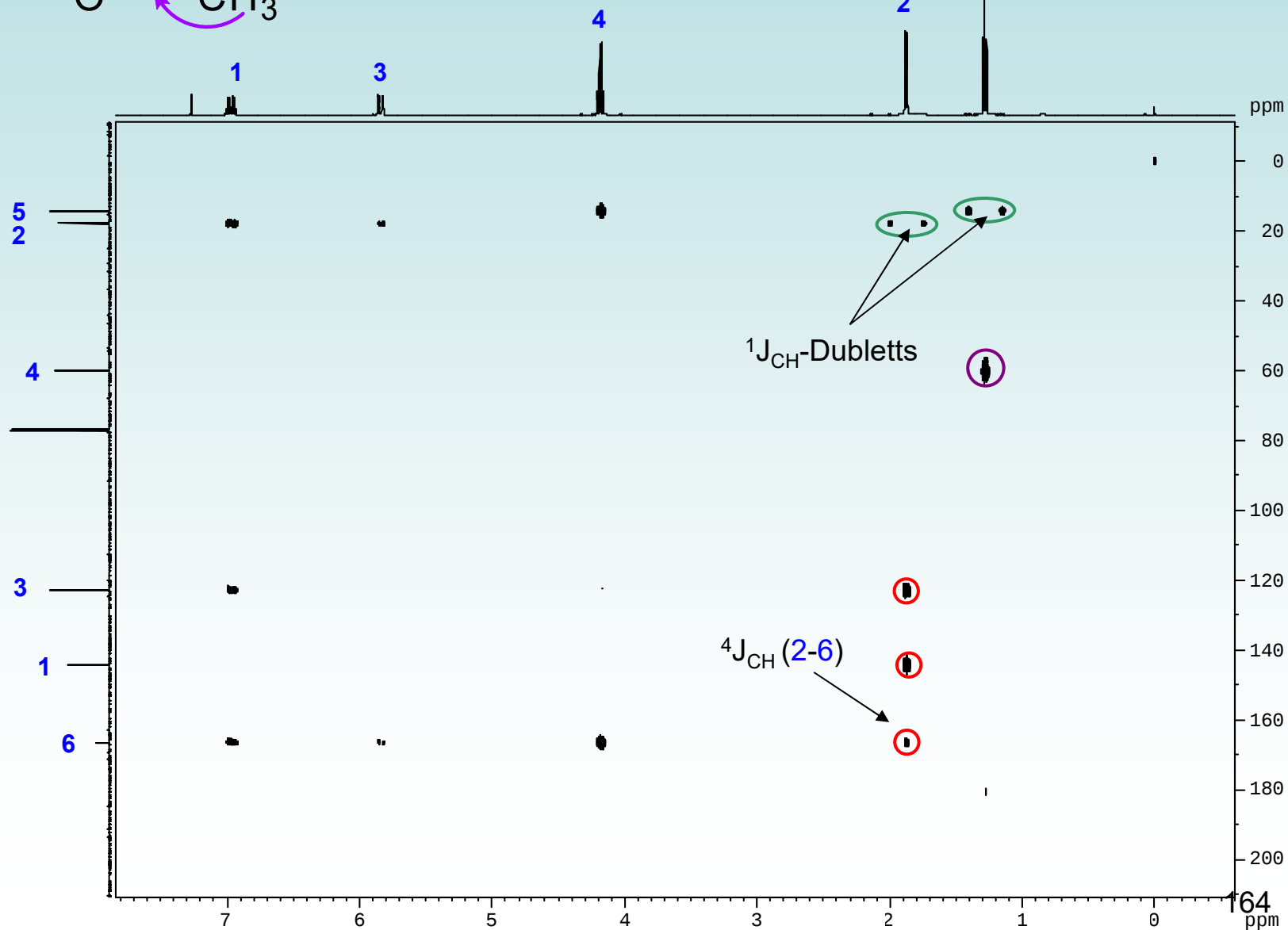
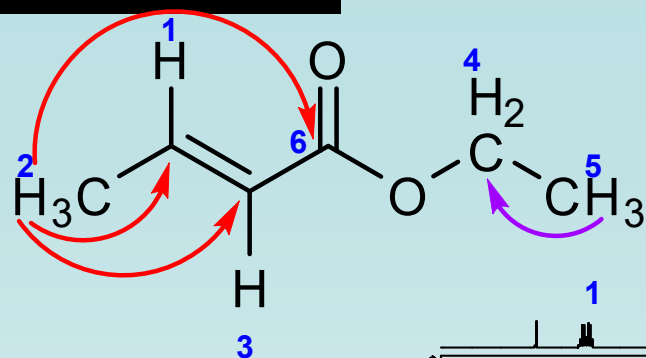
2D-Methoden

HMBC



2D-Methoden

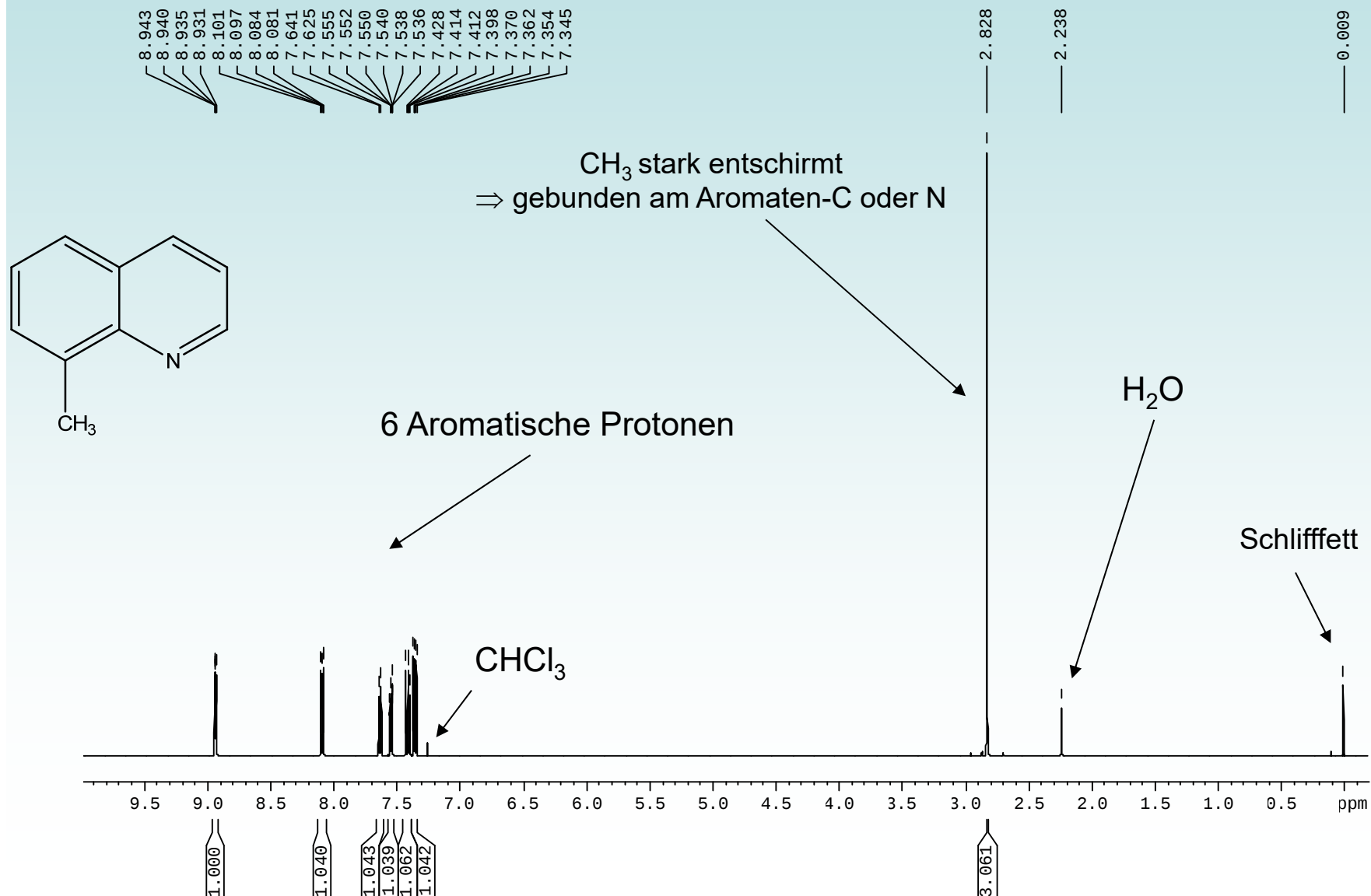
HMBC



2D-Methoden Anwendungsbeispiel für die Kombination aller Methoden : C₁₀H₉N

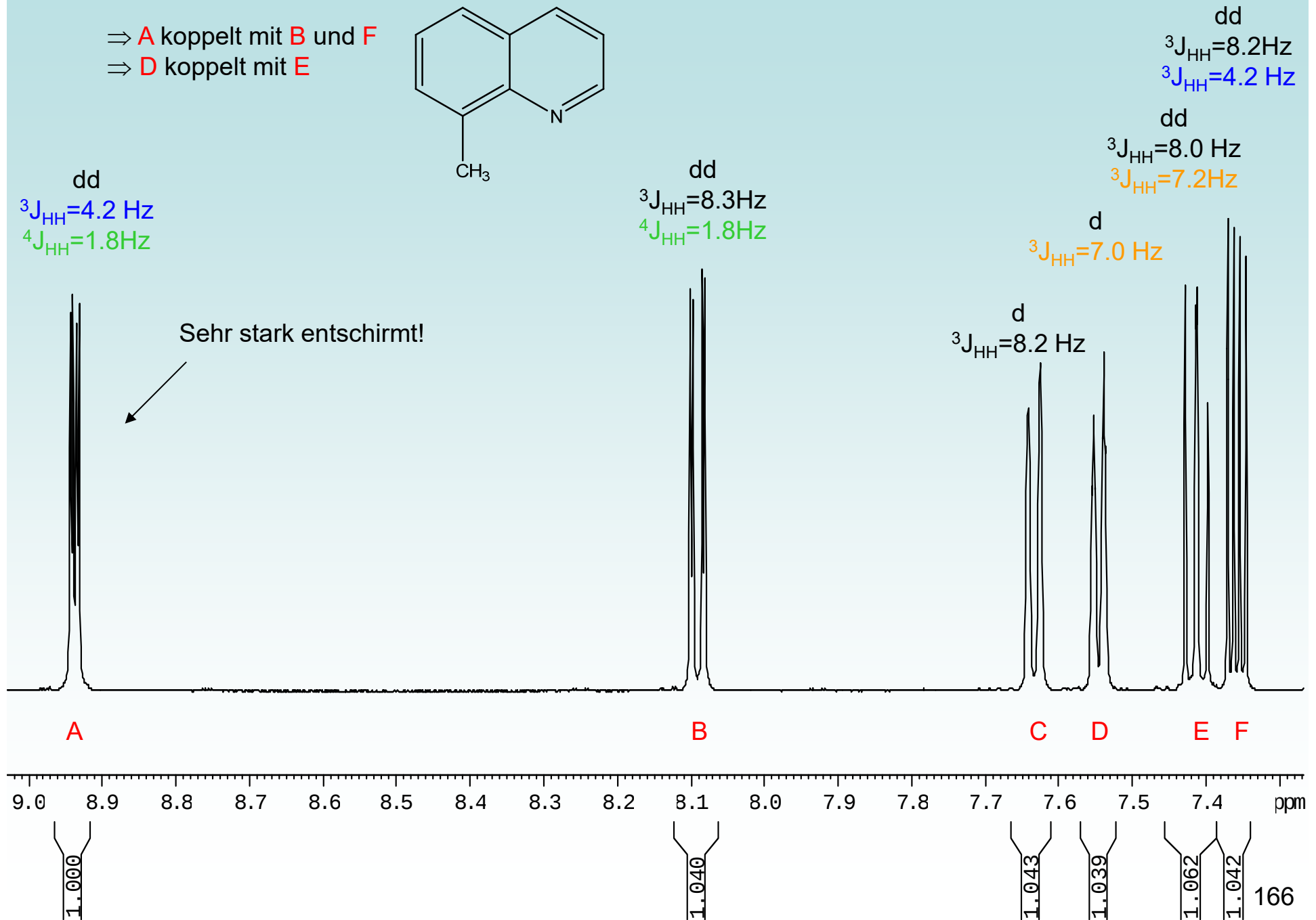
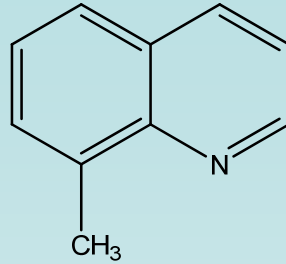
Ein unbekannter farbloser Feststoff hat gemäß Massenspektrometrie die Summenformel C₁₀H₉N. Im IR-Spektrum sind aliphatische und aromatische CH-Streckschwingungen zu sehen. Es gibt keinen Hinweis auf NH-Schwingungen.

Zunächst betrachten wir das ¹H-NMR-Spektrum:



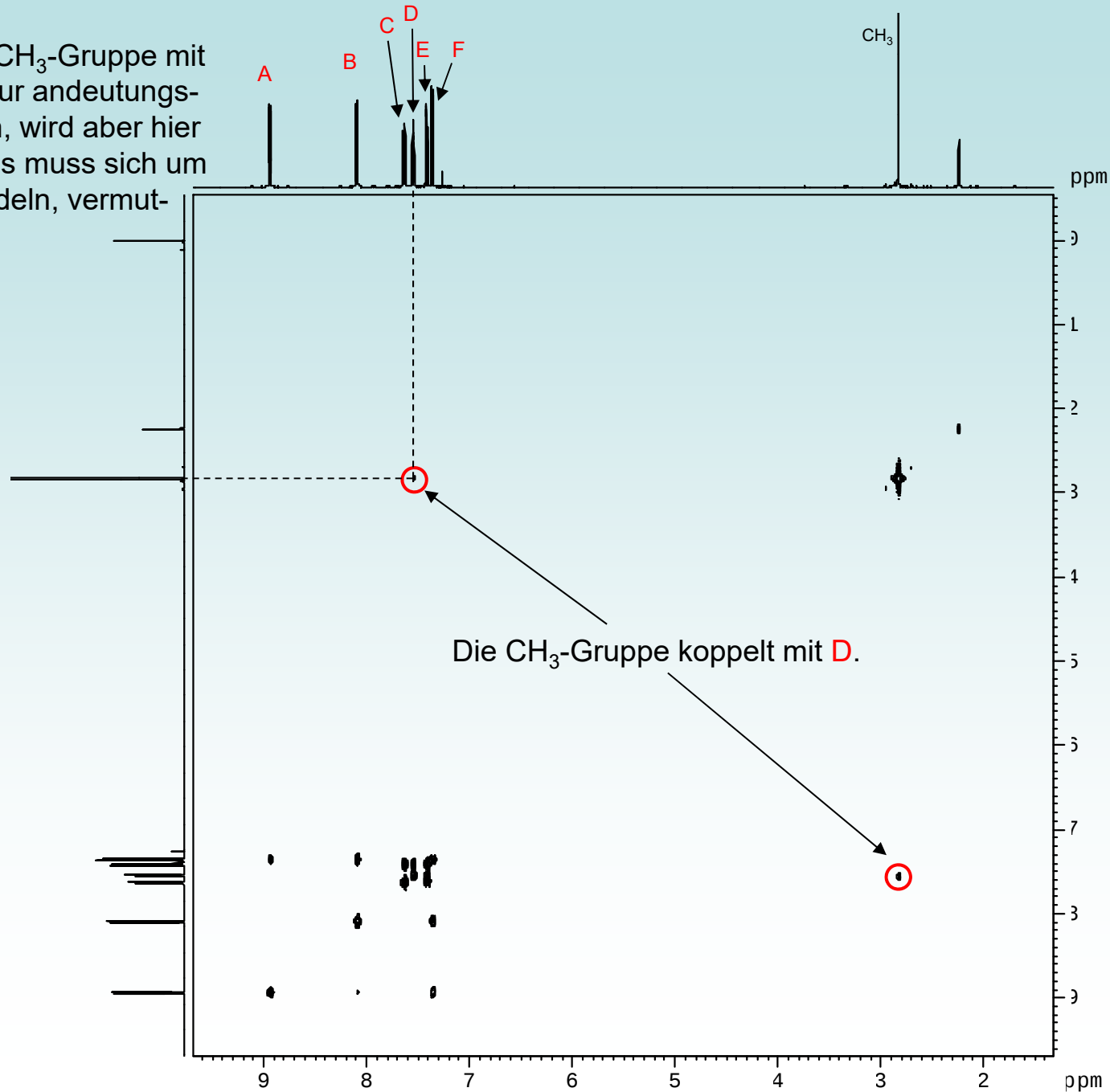
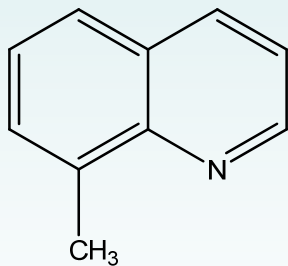
2D-Methoden Anwendungsbeispiel für die Kombination aller Methoden : C₁₀H₉N

- ⇒ A koppelt mit B und F
 ⇒ D koppelt mit E



2D-Methoden Anwendungsbeispiel für die Kombination aller Methoden : C₁₀H₉N

Die Kopplung der CH₃-Gruppe mit **D** ist im ¹H-NMR nur andeutungsweise zu vermuten, wird aber hier eindeutig belegt. Es muss sich um Fernkopplung handeln, vermutlich ⁴J_{HH}.



2D-Methoden Anwendungsbeispiel für die Kombination aller Methoden : C₁₀H₉N

Gefundene Korrelationen:

A koppelt mit **B** und **F**
B koppelt mit **A** und **F**
C koppelt mit **E**
D koppelt mit **E** und CH₃
E koppelt mit **C** und **D**
F koppelt mit **A** und **B**

⇒

Im aromatischen Bereich existieren zwei unabhängige Spinsysteme, die aus je 3 Protonen bestehen:

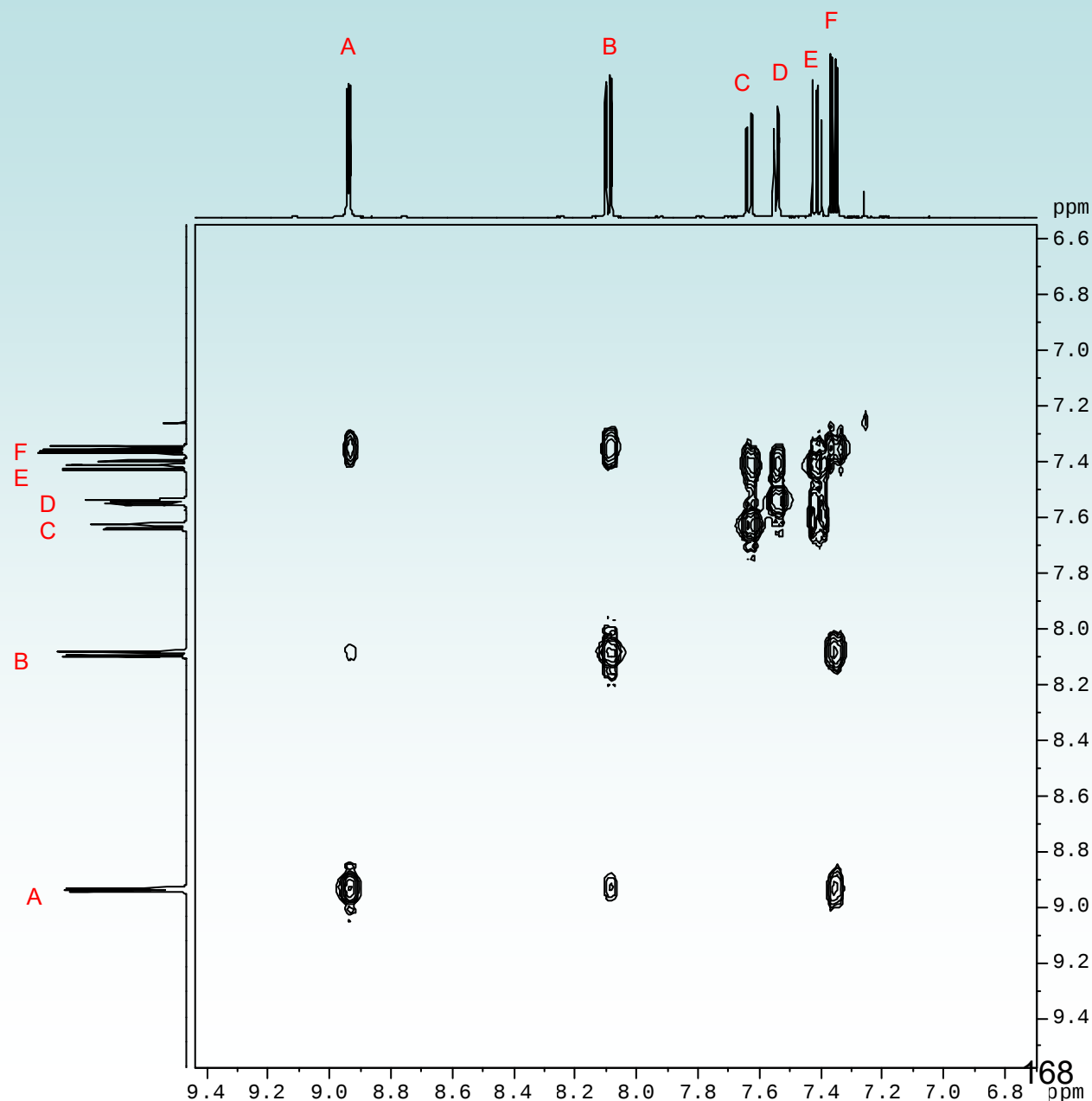
A, B, F

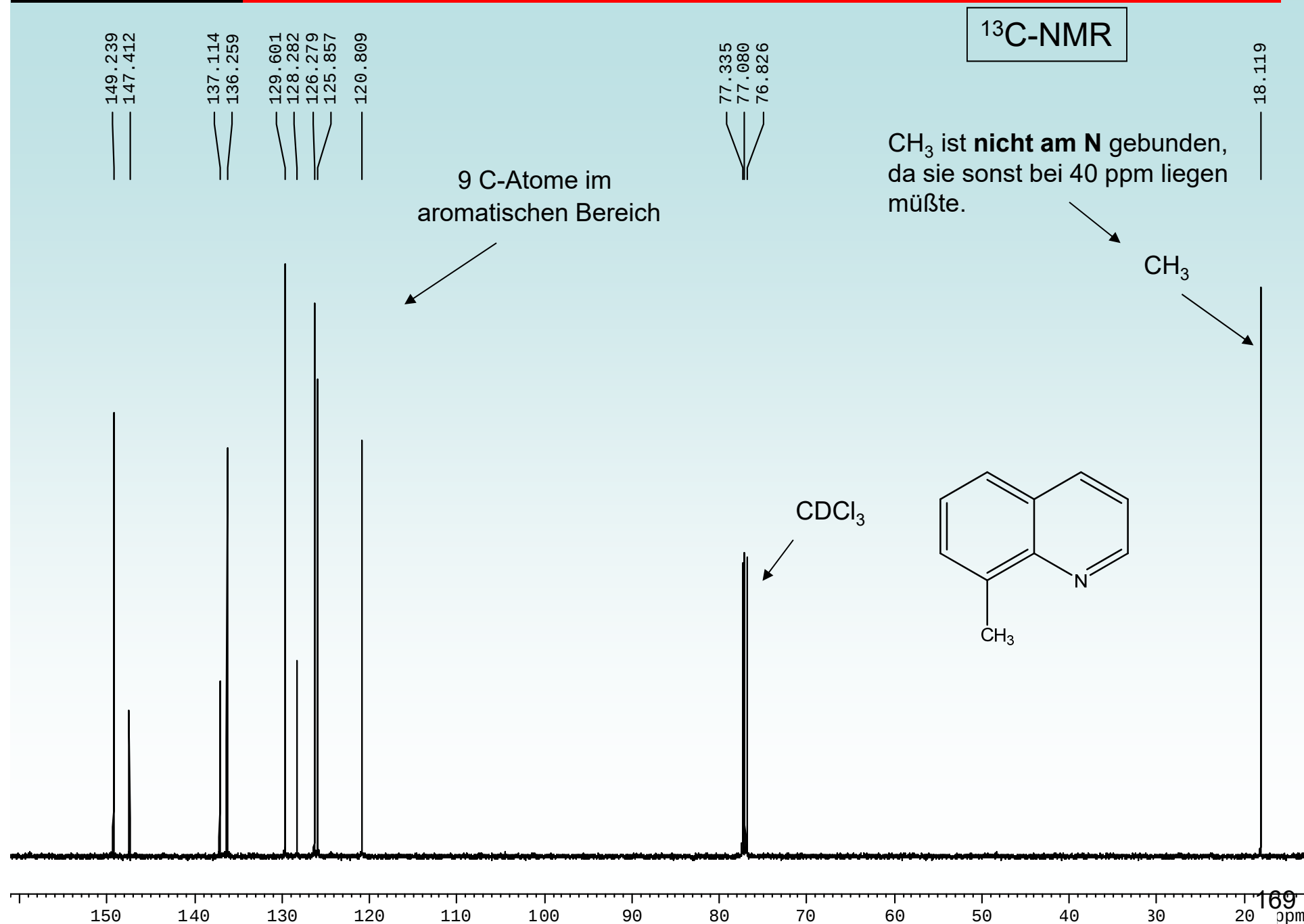
und

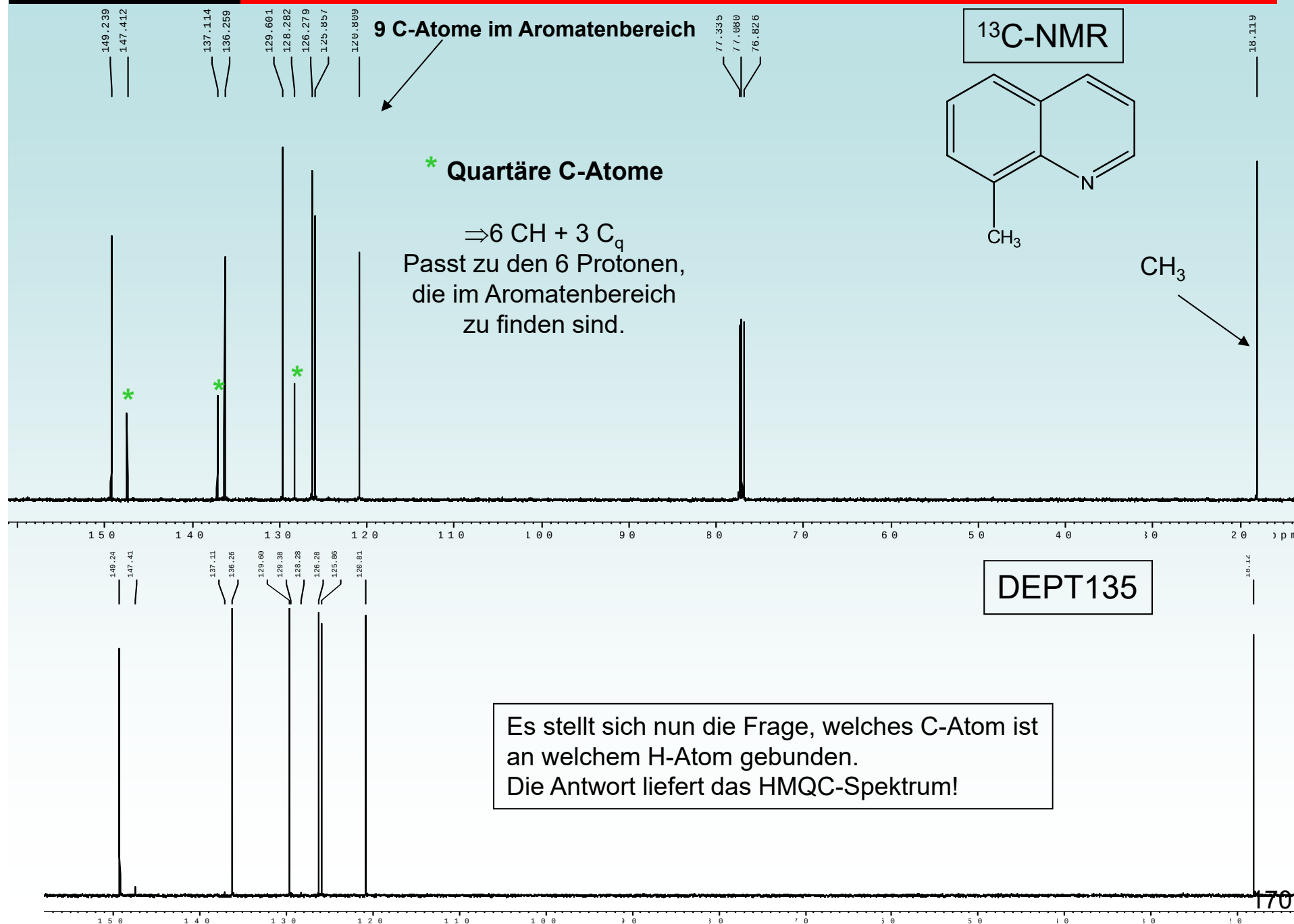
C, D, E

⇒

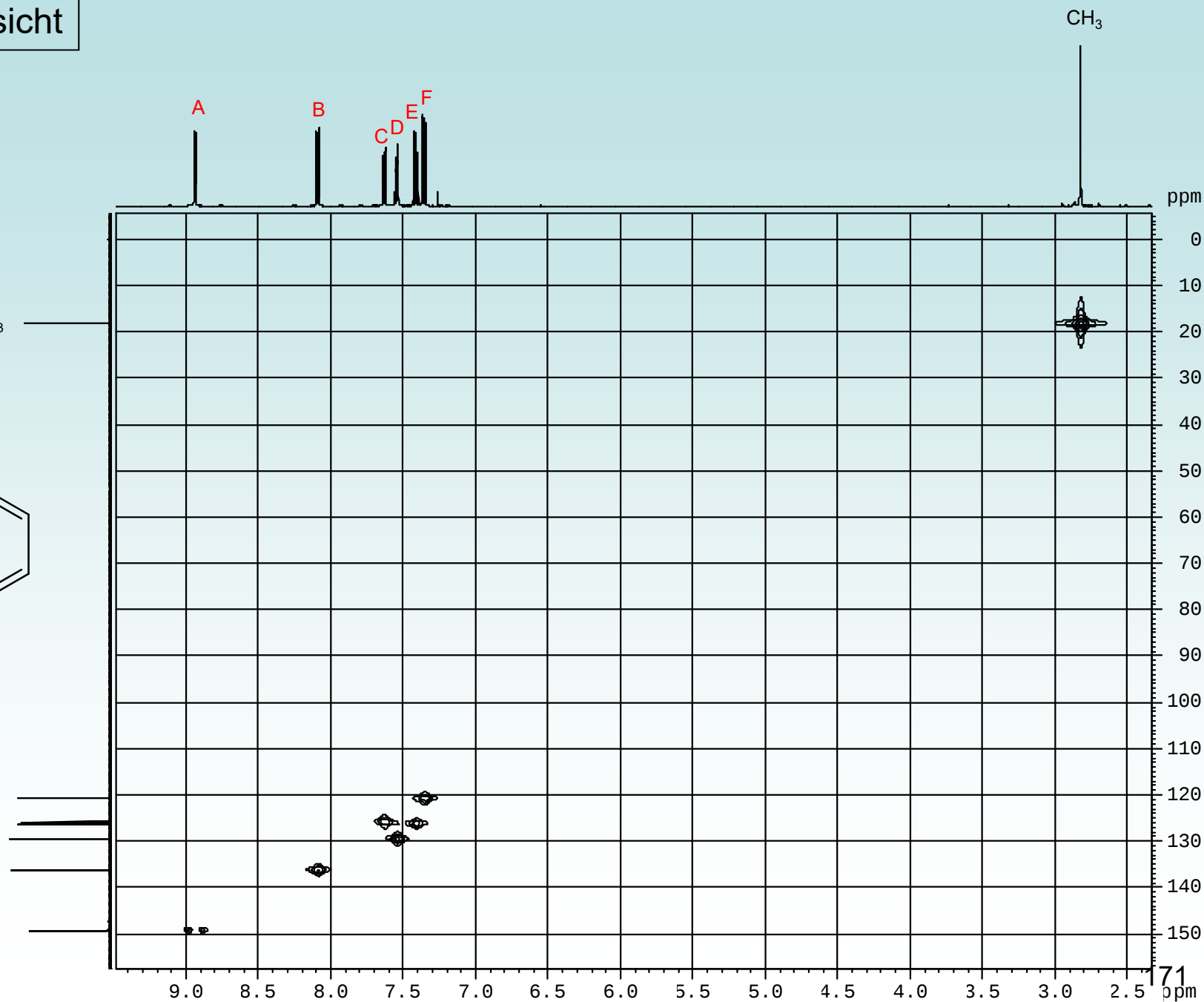
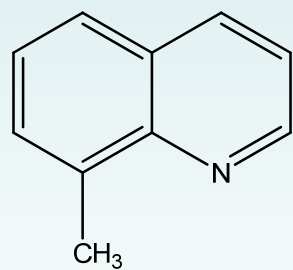
Da die CH₃-Gruppe mit **D** koppelt, muss sie direkt am aromatischen System gebunden sein. Dafür spricht auch ihre chemische Verschiebung von 2.83 ppm.







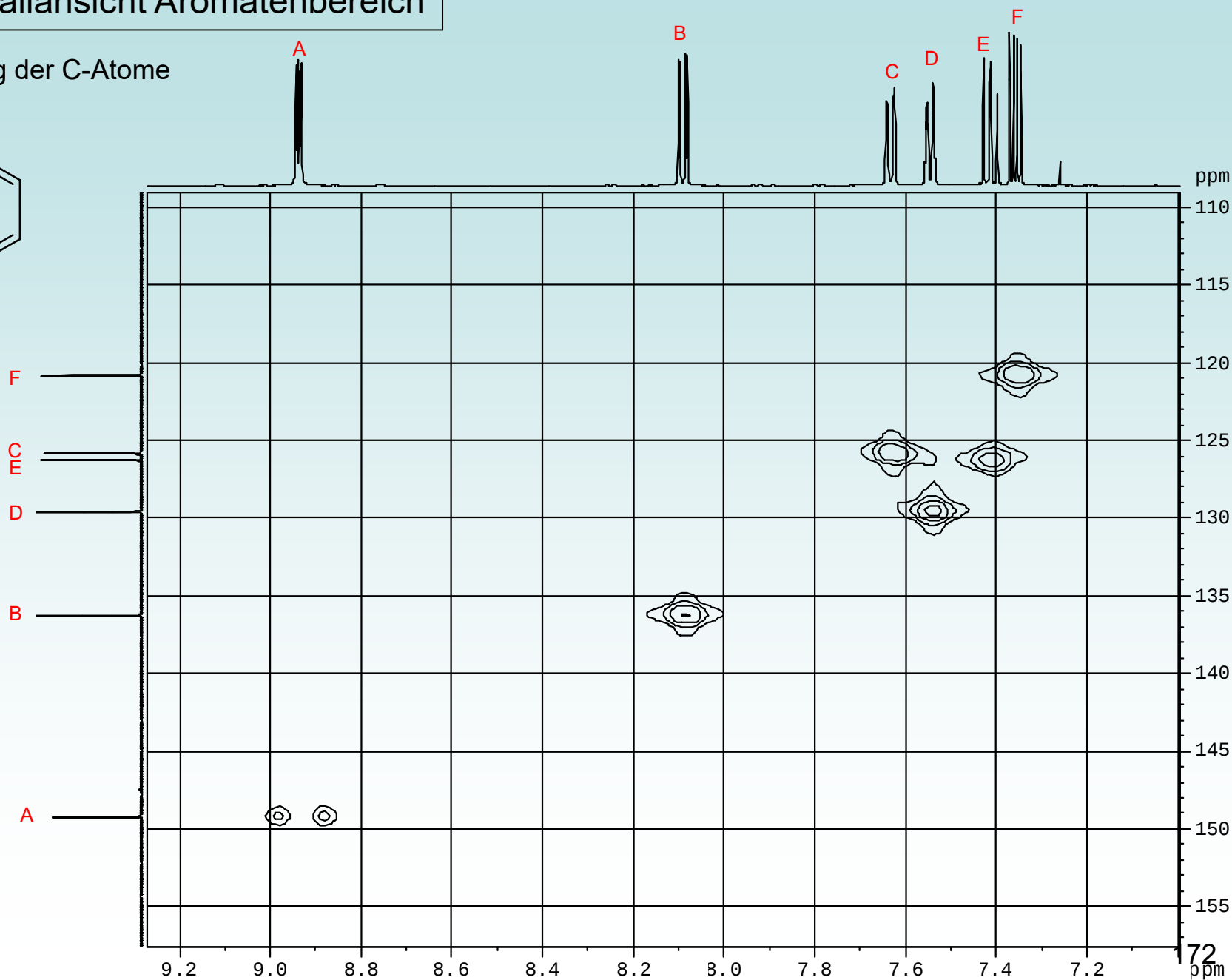
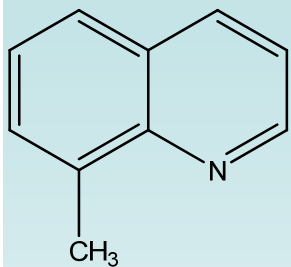
HMQC Übersicht



2D-Methoden Anwendungsbeispiel für die Kombination aller Methoden : C₁₀H₉N

HMQC Detailansicht Aromatenbereich

Die Zuordnung der C-Atome ist eindeutig.



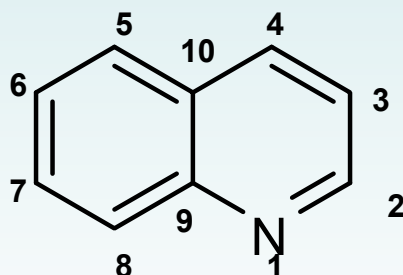
Zwischenbilanz

Wir haben gefunden:

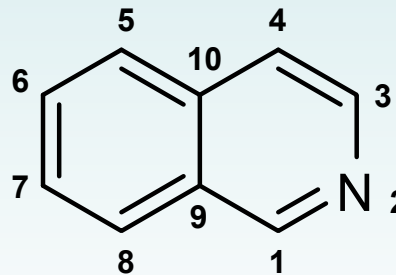
- 6 Protonen im aromatischen Bereich, die sich in 2 Spinsysteme bestehend aus je 3 Protonen untergliedern.
- 1 Methylgruppe, die am aromatischen System gebunden ist.
- 9 C-Atome im aromatischen Bereich von denen 3 quartär sind.
- 1 N-Atom, das mangels anderer Substituenten Teil des aromatischen Systems sein muss.

⇒ Es liegt ein heteroaromatisches Gerüst vor, das aus 9 C-Atomen und einem N-Atom besteht und von einer Methylgruppe substituiert ist.

⇒ Wir haben es also mit einem Chinolin oder einem Isochinolinderivat zu tun.



Chinolin



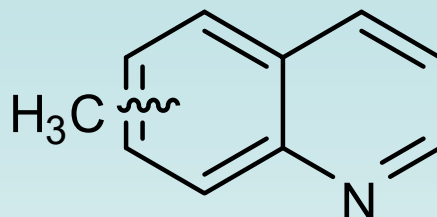
Isochinolin

⇒ **Isochinolin scheidet aus 2 Gründen aus:**

1. In unseren Spektren zeigen alle Protonen eine $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung. Das Proton in Position 1 ist im Isochinolin aber isoliert und kann daher nur $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplungen zeigen.
2. Sollte die Methylgruppe in Position 1 sitzen, so liegen zwar zwei separate Spinsysteme vor (1 pro Ring), diese bestehen jedoch aus 2 und 4 Protonen und nicht aus 3 und 3 (s.o.).

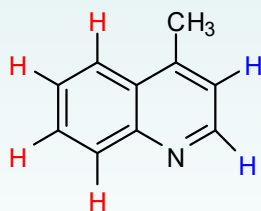
Zwischenbilanz

⇒ Es handelt sich um ein Methylchinolinderivat

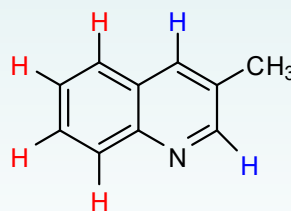


Jetzt ist nur noch zu klären, in welcher Position die Methylgruppe sitzt.

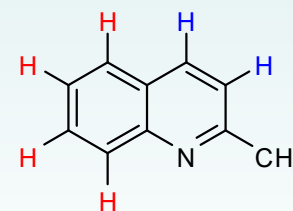
Wäre Sie am Ring mit dem N-Atom gebunden (Positionen 2, 3 oder 4), so hätten wir zwar 2 Spinsysteme, diese bestünden jedoch nicht aus je 3 Protonen, wie man leicht sehen kann.



4-Methylchinolin



3-Methylchinolin



2-Methylchinolin

Spinsysteme

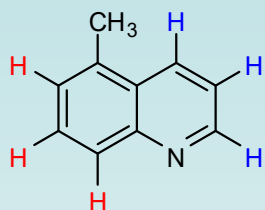
4+2

4+1+1

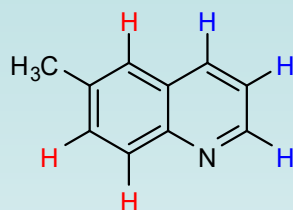
4+2

Zwischenbilanz

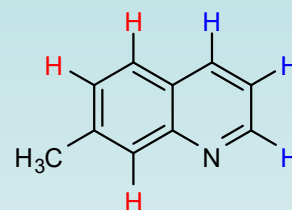
⇒ Es handelt sich um ein Methylchinolinderivat mit der Methylgruppe in 6,7,8 oder 9-Position



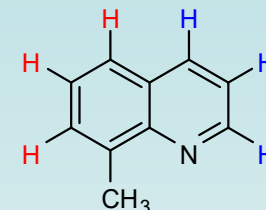
5-Methylchinolin



6-Methylchinolin



7-Methylchinolin



8-Methylchinolin

Spinsysteme: 3+3

2+1+3

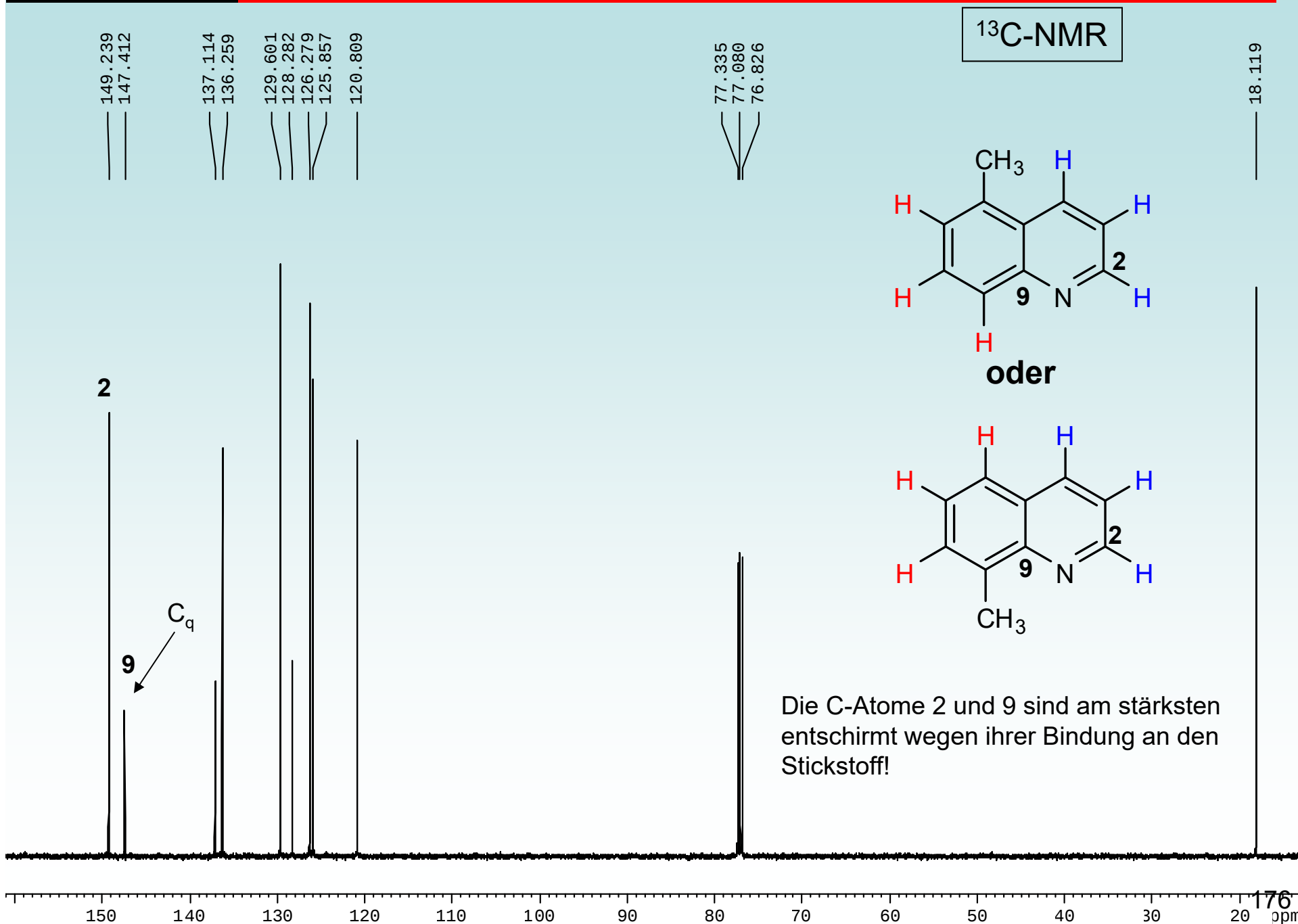
1+2+3

3+3

⇒ 6- und 7-Methylchinolin scheiden aufgrund Ihrer Spinsysteme aus.

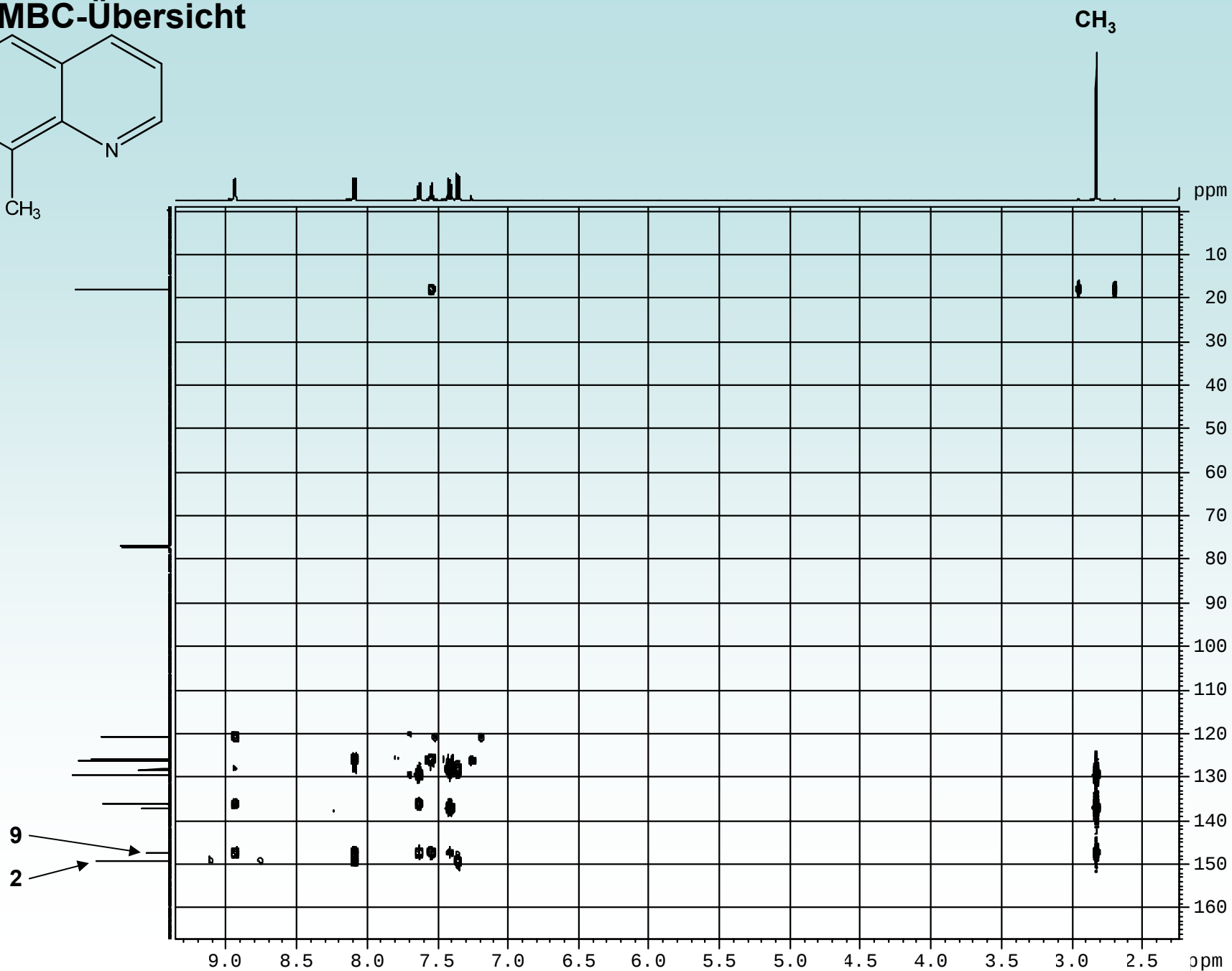
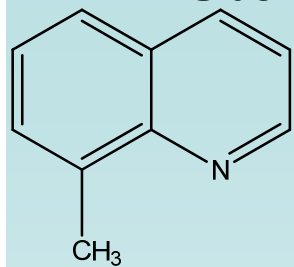
⇒ Es handelt sich bei dem Molekül um 5- oder 8-Methylchinolin.

Um diese beiden Isomere sicher unterscheiden zu können, benötigen wir das HMBC-Spektrum. Bevor wir dieses verwenden, werfen nochmals einen kurzen Blick auf das ¹³C-NMR-Spektrum in dem wir 2 C-Atome nun mit Sicherheit zuordnen können.



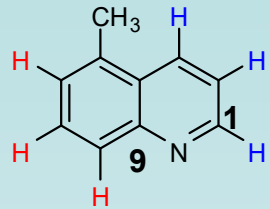
2D-Methoden Anwendungsbeispiel für die Kombination aller Methoden : C₁₀H₉N

HMBC-Übersicht

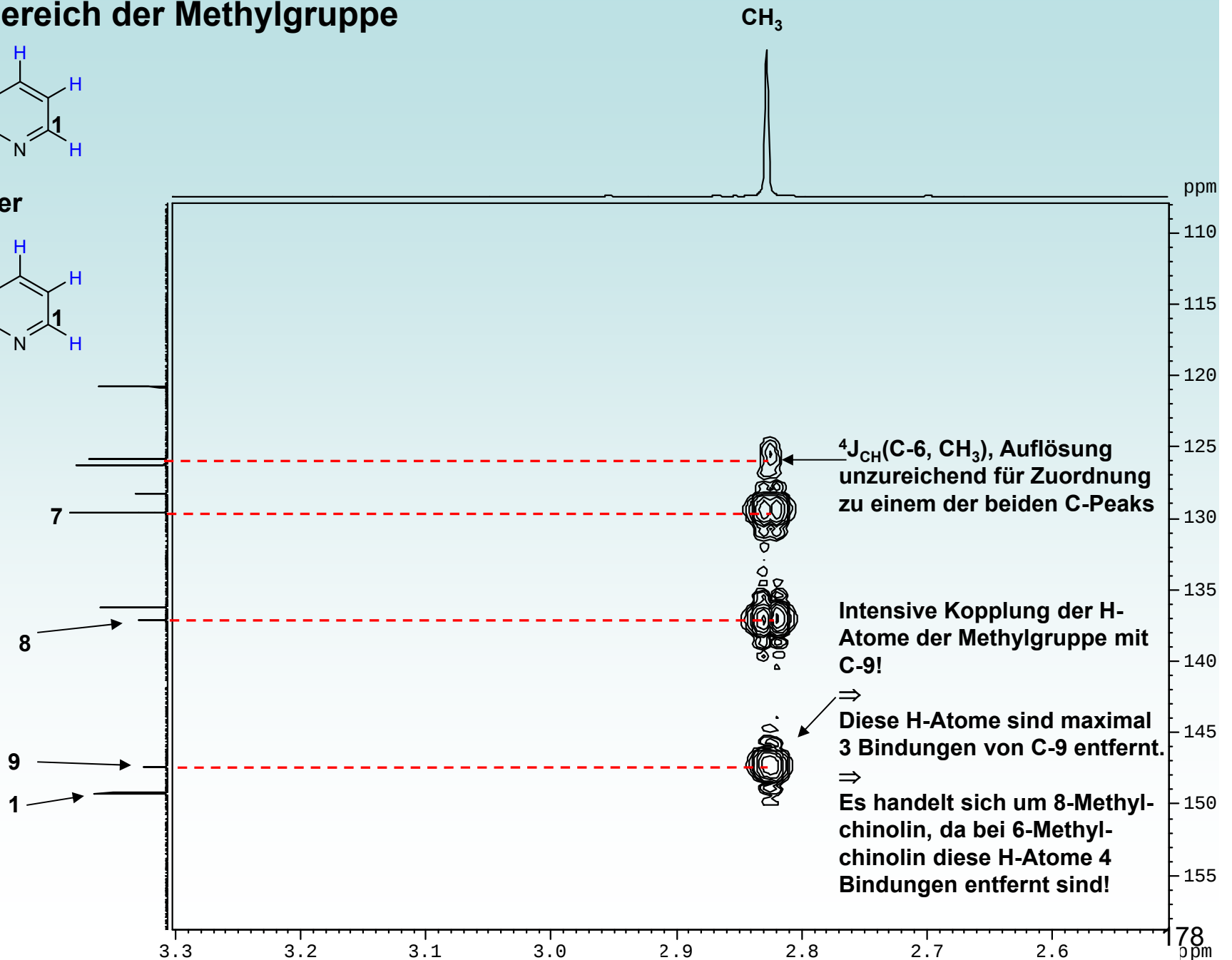
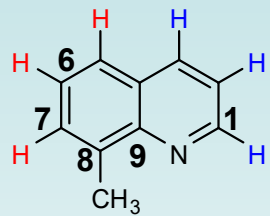


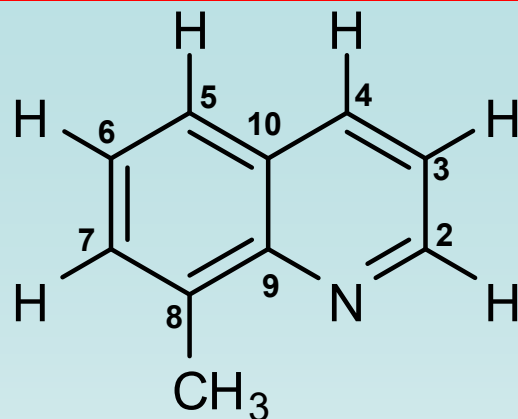
2D-Methoden Anwendungsbeispiel für die Kombination aller Methoden : C₁₀H₉N

HMBC-Bereich der Methylgruppe

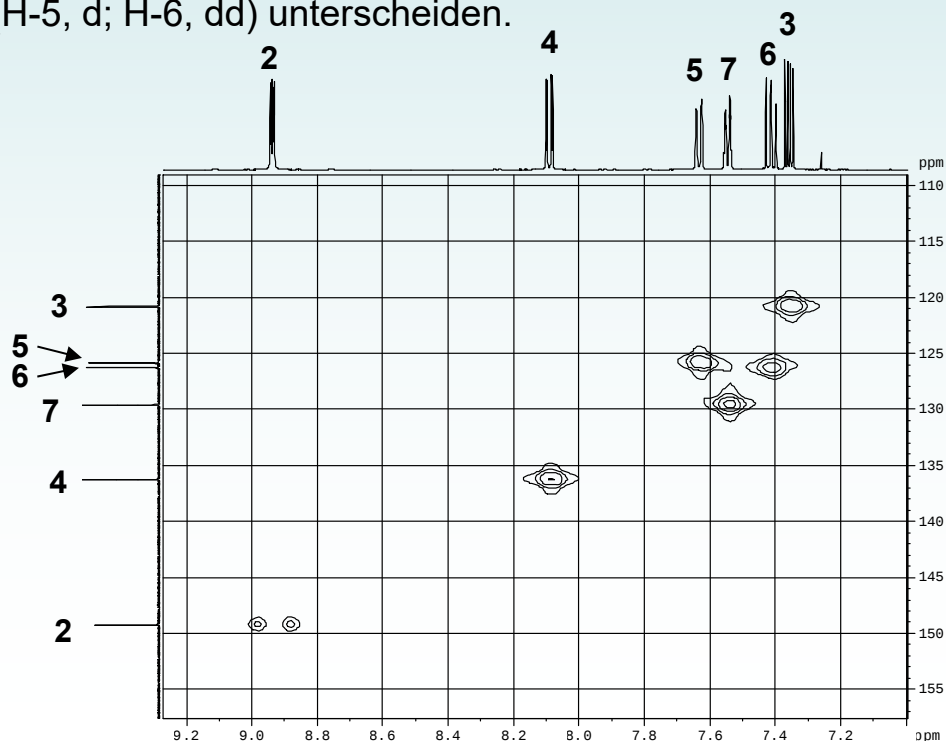


oder



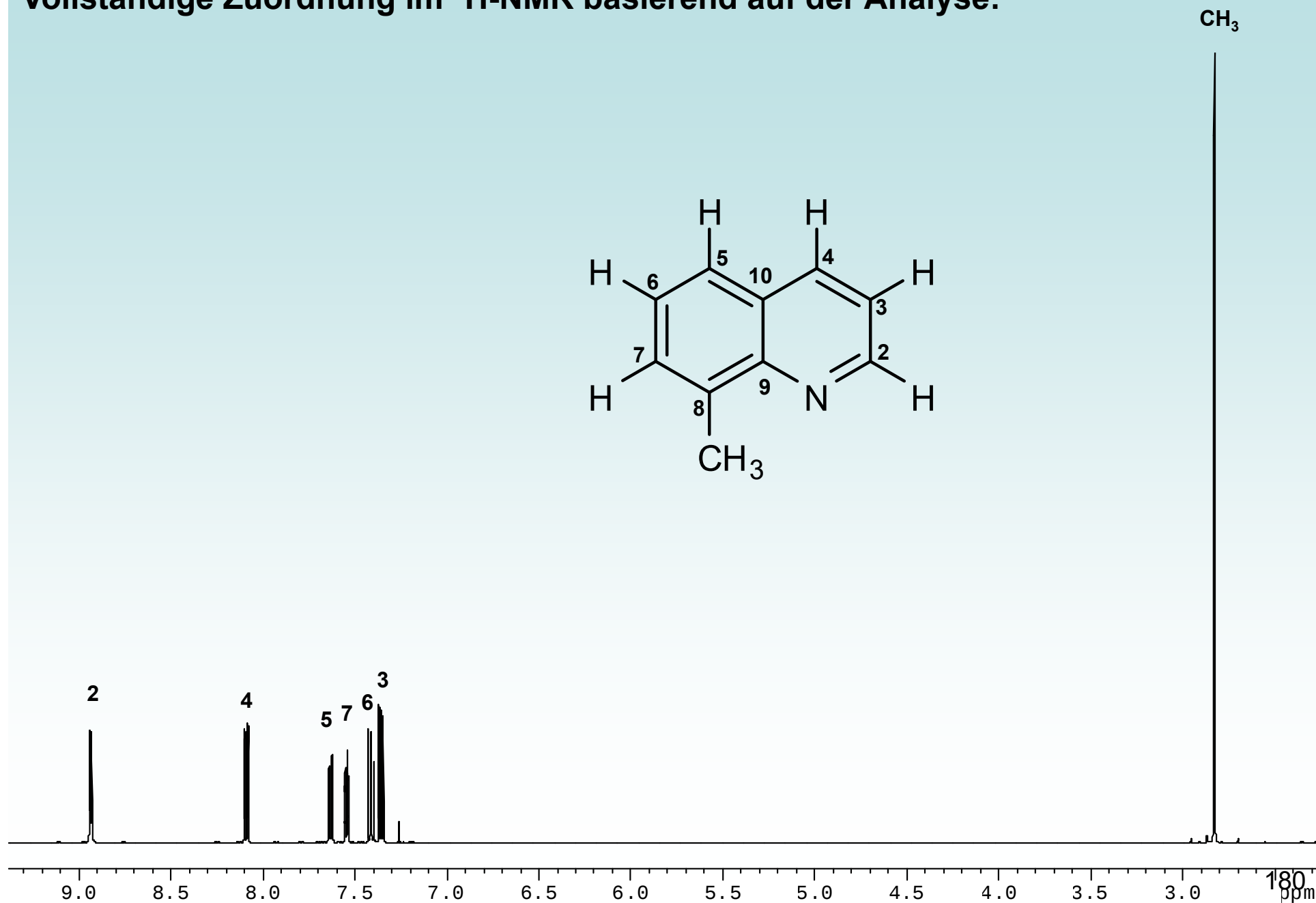
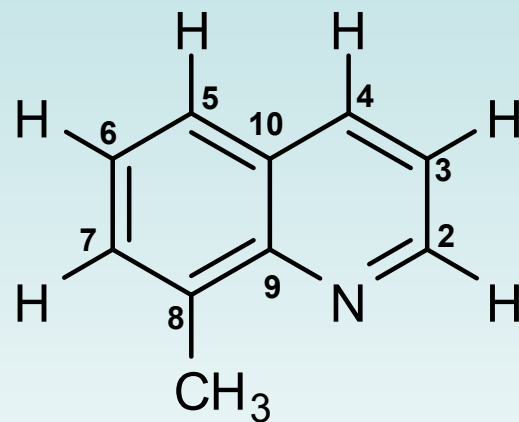


Aus dem HMQC wissen wir, dass C-2 direkt an das Proton bei 8.94 ppm gebunden ist. Anhand dem ¹H-NMR-Spektrums sehen wir, dass H-2 eine große Kopplung mit H-3 und eine kleine mit H-4 zeigt, womit diese H-Atome und über das HMQC den angeordneten C-Atomen zugeordnet sind. Die Zuordnung von H-7 basiert auf der Diskussion des HMBC auf der vorhergehenden Folie. Die verbleibenden H-5 und H-6 lassen sich leicht anhand des erwarteten Kopplungsmusters (H-5, d; H-6, dd) unterscheiden.



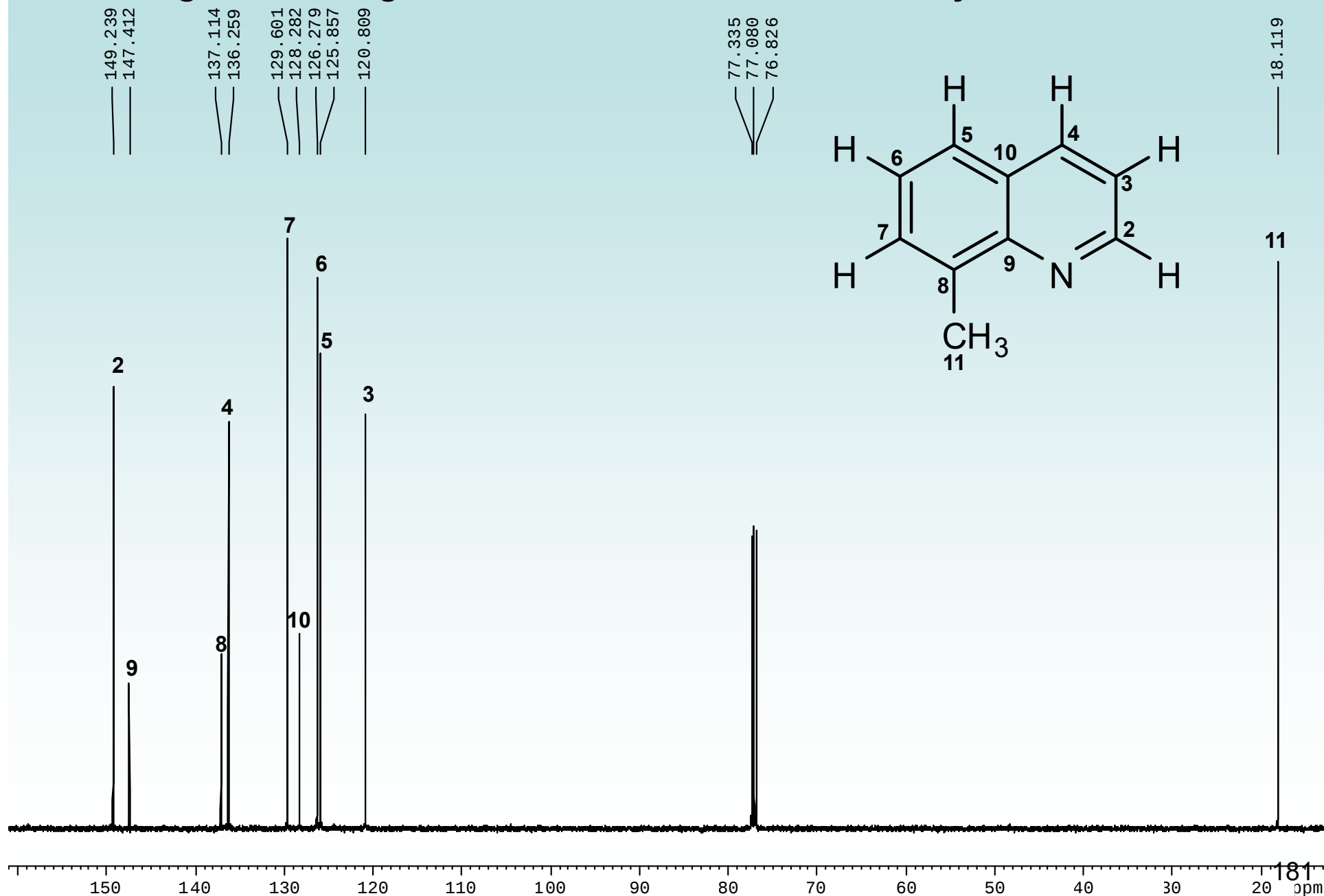
2D-Methoden Anwendungsbeispiel für die Kombination aller Methoden : C₁₀H₉N

Vollständige Zuordnung im ¹H-NMR basierend auf der Analyse:

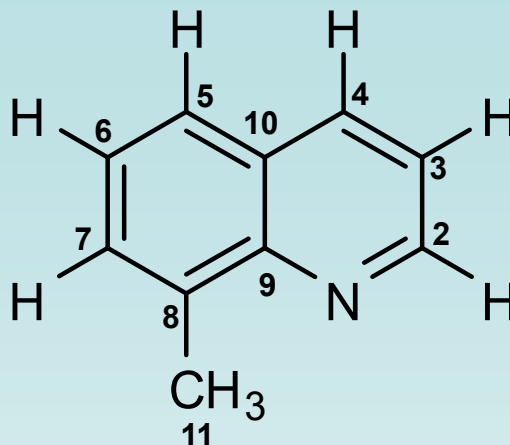


2D-Methoden Anwendungsbeispiel für die Kombination aller Methoden : C₁₀H₉N

Vollständige Zuordnung im ¹³C-NMR basierend auf der Analyse:



Ergebnis

8-Methylchinolin (CDCl₃)

¹H-NMR, δ(ppm): 2.83 (s, 3H, CH₃); 7.36 (dd, ³J_{HH}=8.2 Hz, ³J_{HH}=4.2 Hz, 1H, H-3); 7.41 (dd, ³J_{HH}=8.0 Hz, ³J_{HH}=7.2 Hz), 1H, H-6); 7.55 (d, ³J_{HH}= 7Hz, 1H, H-7); 7.63 (d, ³J_{HH}= 8.2 Hz, 1H, H-5); 8.09 (dd, ³J_{HH}= 8.3 Hz, ⁴J_{HH}=1.8 Hz, 1H, H-4); 8.94 (dd, ³J_{HH}=4.2 Hz, ⁴J_{HH}=1.8 Hz, 1H, H-2).

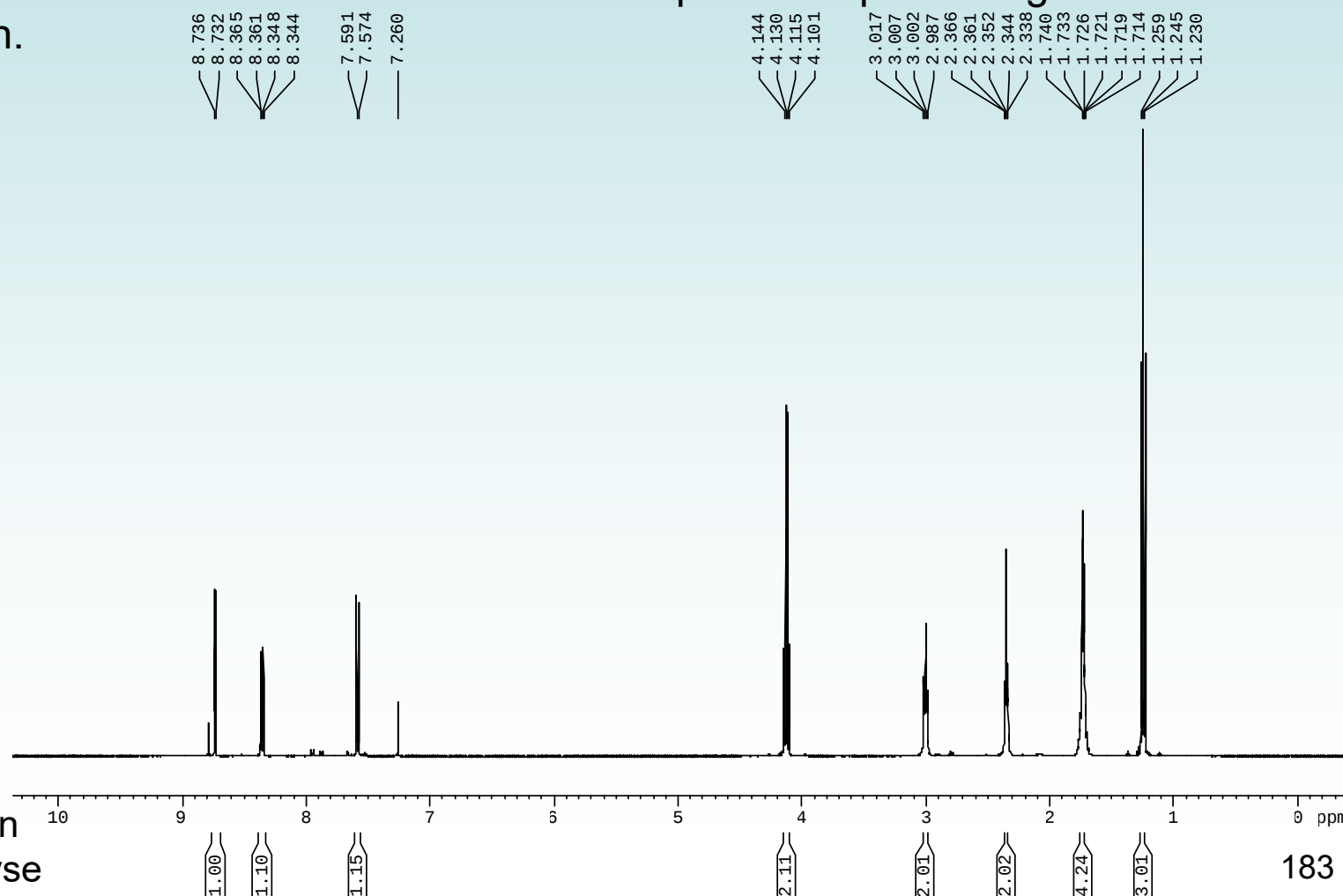
¹³C-NMR, δ(ppm): 18.1(s, CH₃, C-11); 120.8 (s, CH, C-3); 125.9 (s, CH, C-5); 126.3 (s, CH, C-6); 128.3 (s, C_q, C-10); 129.6 (s, CH, C-7); 136.3 (s, CH, C-4); 137.1 (s, C_q, C-8); 147.4 (s, C_q, C-9); 149.2 (s, CH, C-2).



Auf einem ehemaligen Militärgelände wurden Chemikalien gefunden, die offenbar zur Entwicklung neuer Explosivstoffe verwendet wurden. Eine dieser Verbindungen hat gemäß Massenspektrometrie die Summenformel $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6$. Das IR-Spektrum der Substanz legt nahe, dass es sich um einen Carbonsäureester handelt. Zur sicheren Entsorgung der Chemikalie soll nun mittels NMR-Spektroskopie ihre genaue Struktur aufgeklärt werden.

^1H -NMR
 CDCl_3

Integrale ergeben
Anzahl der Protonen
der Elementaranalyse



J = 2.4 Hz

8.736
8.7328.365
8.361
8.348
8.344

Aromatischer Bereich

7.591
7.574

7.260

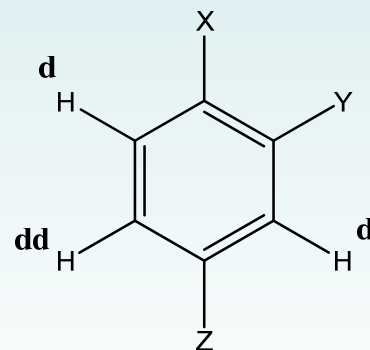
Folgerungen:

Trisubstituierter Phenylring.

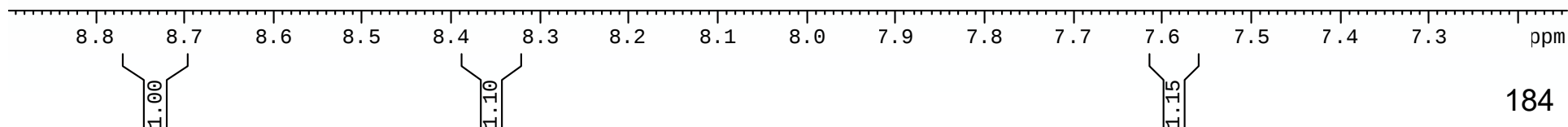
Der Ring ist sehr elektronenarm!

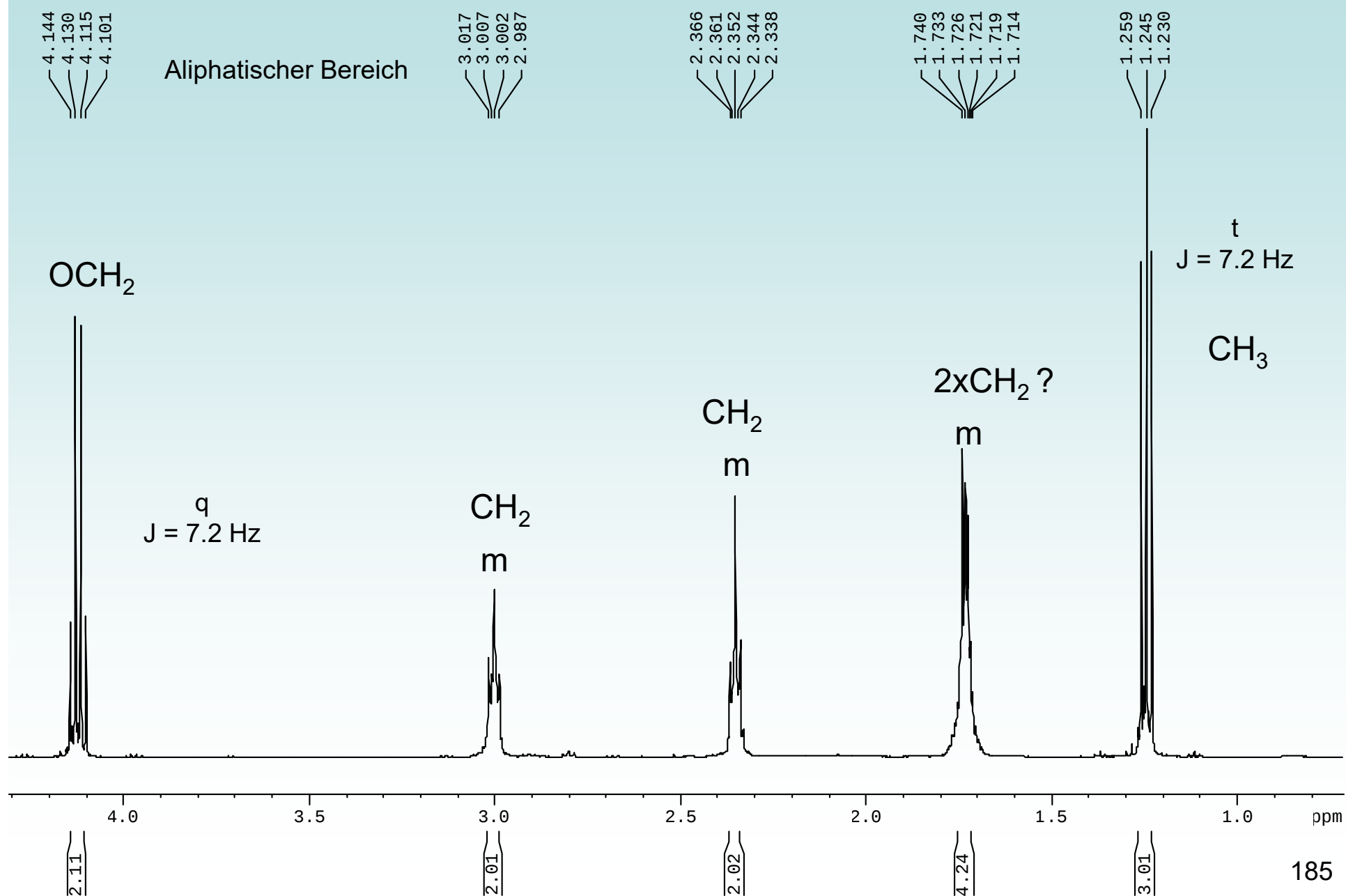
³J_{HH} und ⁴J_{HH}-Kopplungen sind wirksam.

Substitutionsmuster:



J=8.5 Hz

J=2.4 Hz
J= 8.5 HzDass kein Heteroaromat vorliegt, ergibt sich aus dem ¹³C-NMR Daten (Folie 172+173).



COSY

 $^3J_{HH}$

b ↔ c

d ↔ h

e ↔ g

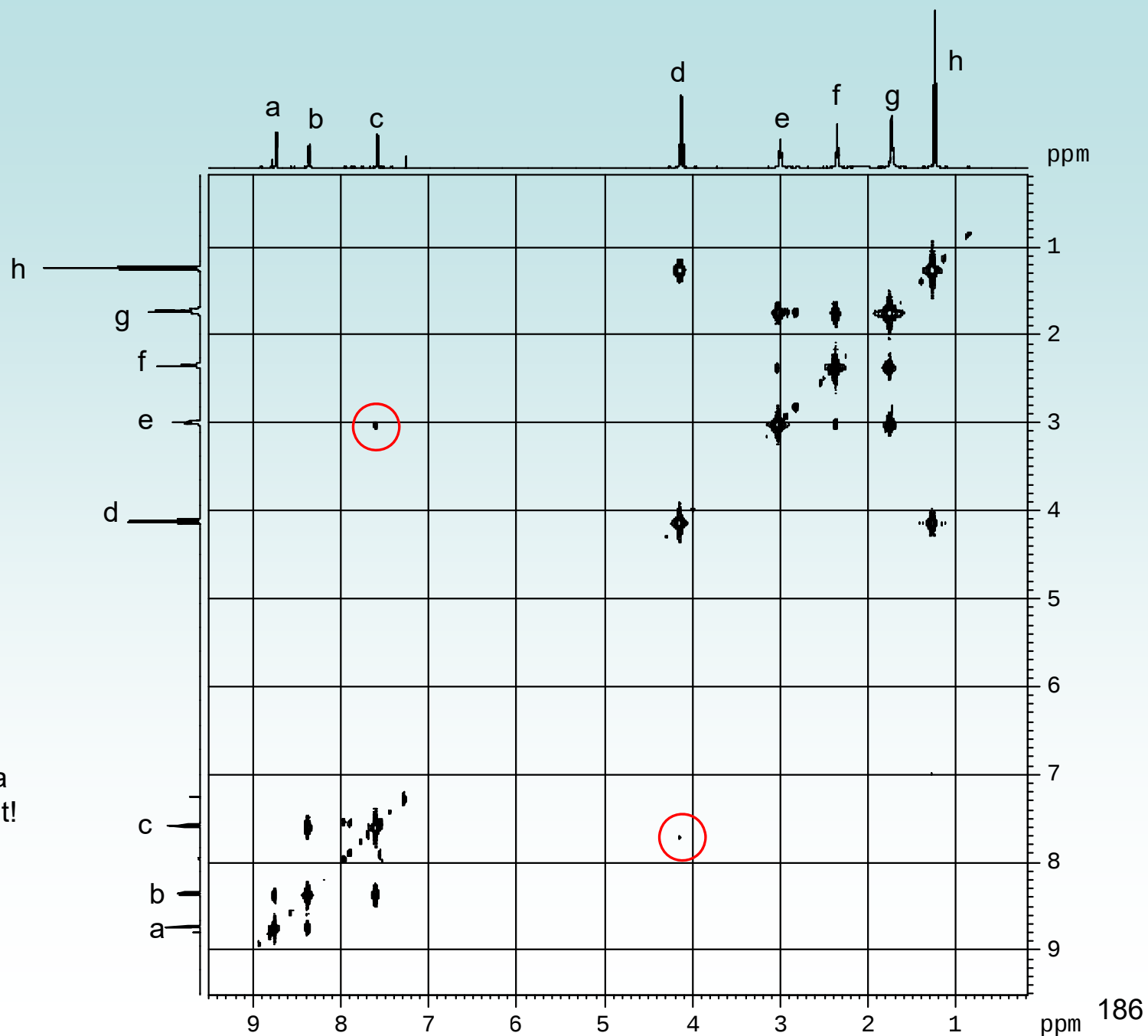
f ↔ g

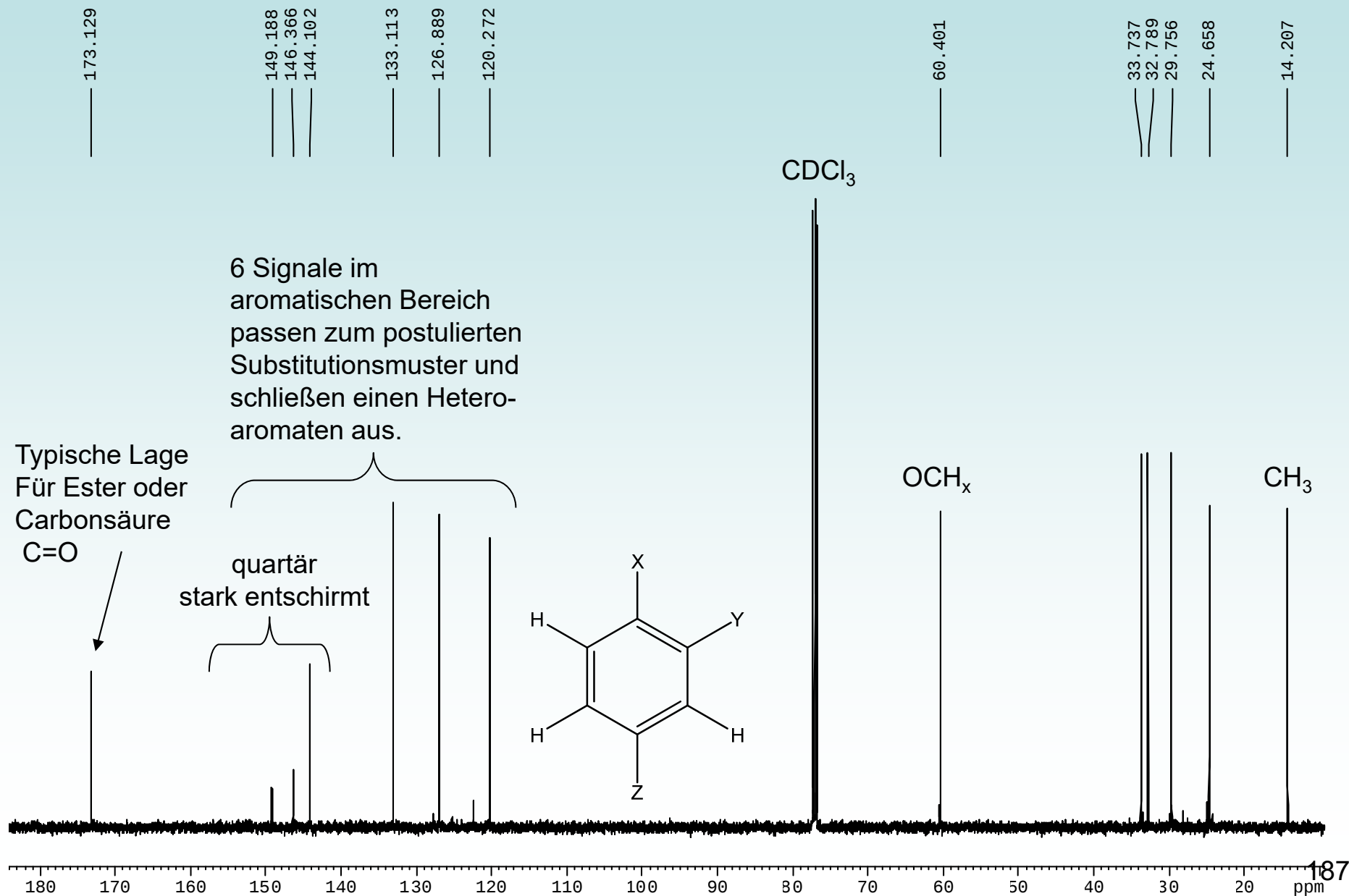
 $^4J_{HH}$

a ↔ b

e ↔ f

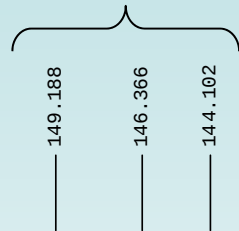
○ Keine sicheren
Korrelationen, da
Spiegelpeak fehlt!



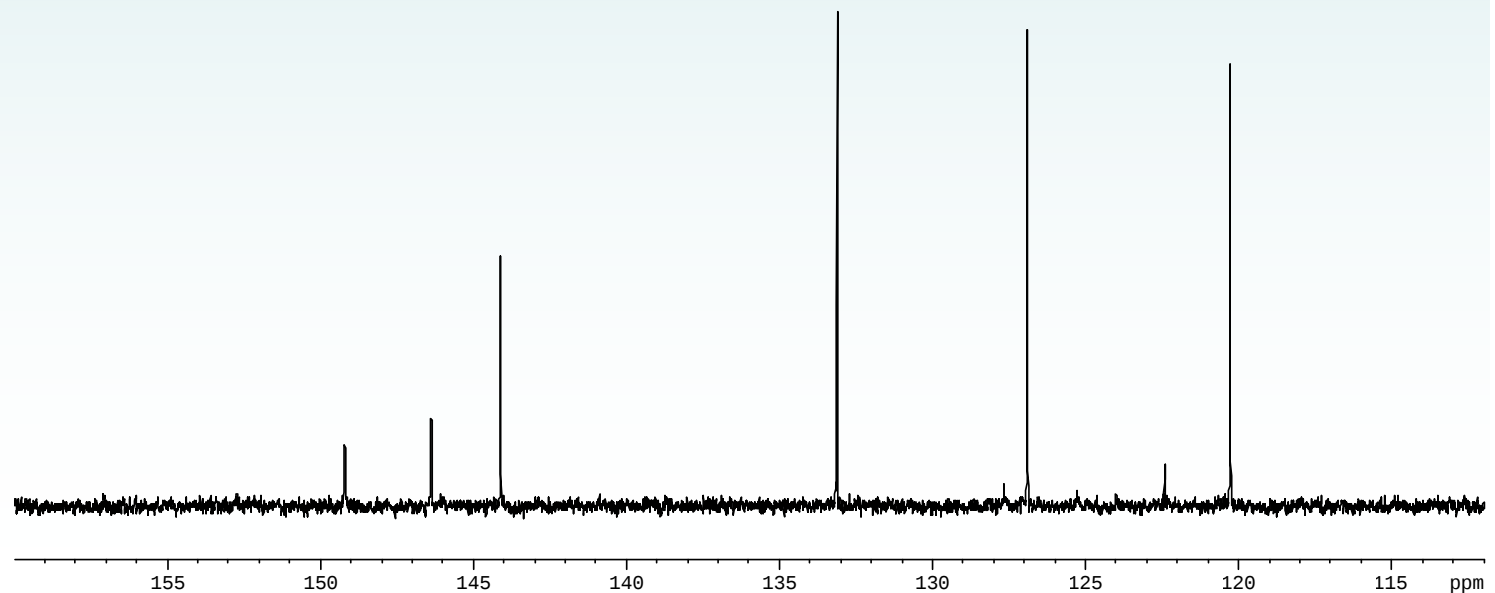
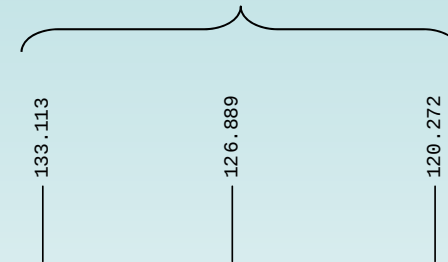
¹³C-NMR

Genauere Betrachtung des aromatischen Bereichs

Typisch für N oder O
gebunden am
Aromaten



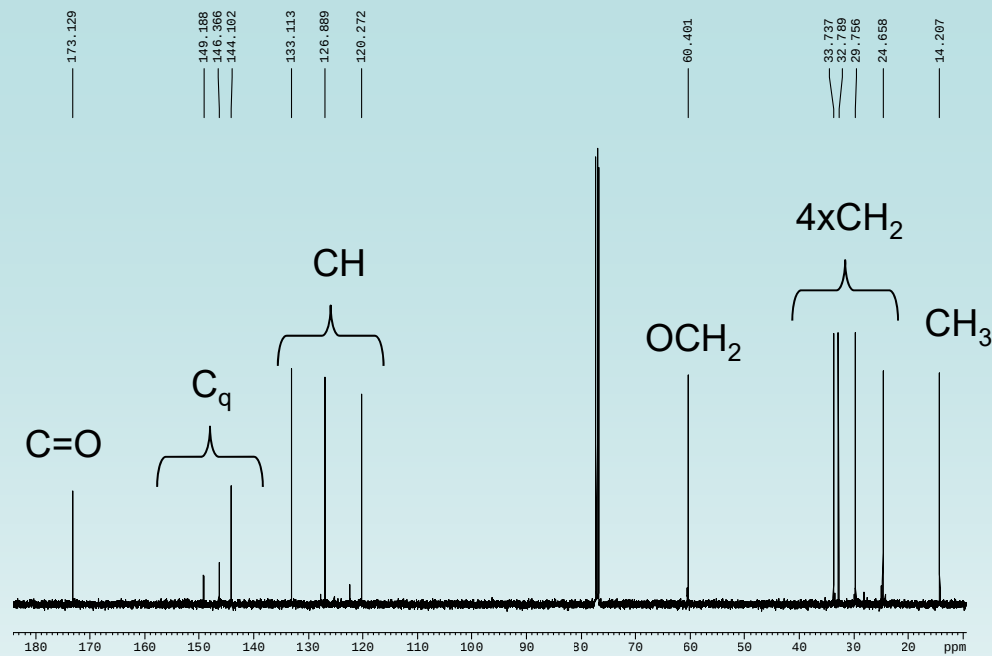
CH aromatisch



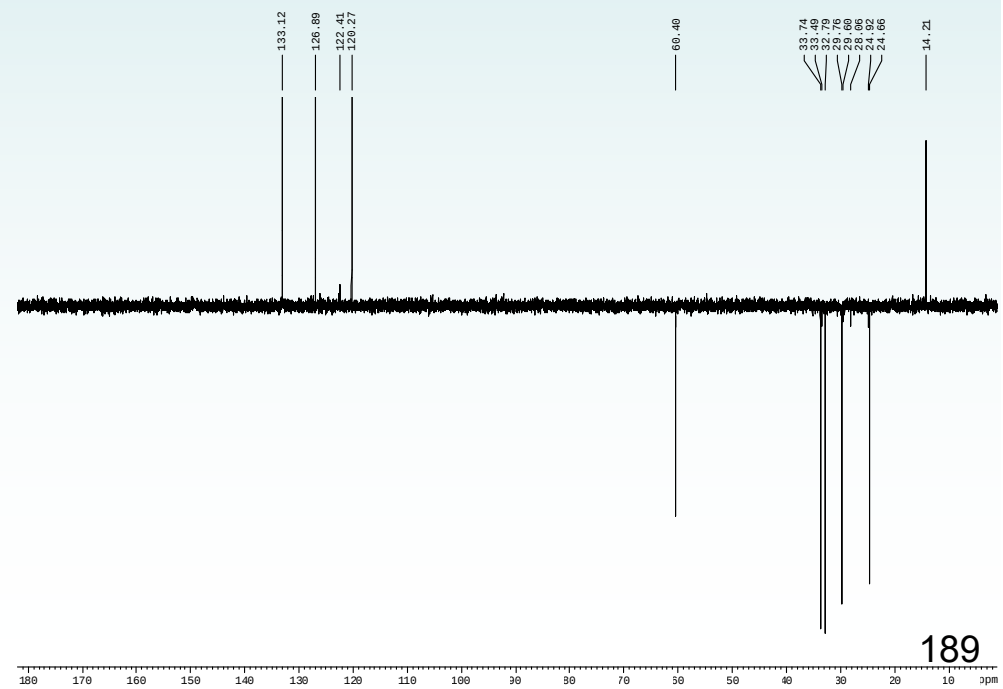
2D-Methoden

2.Anwendungsbeispiel: $C_{13}H_{16}N_2O_6$

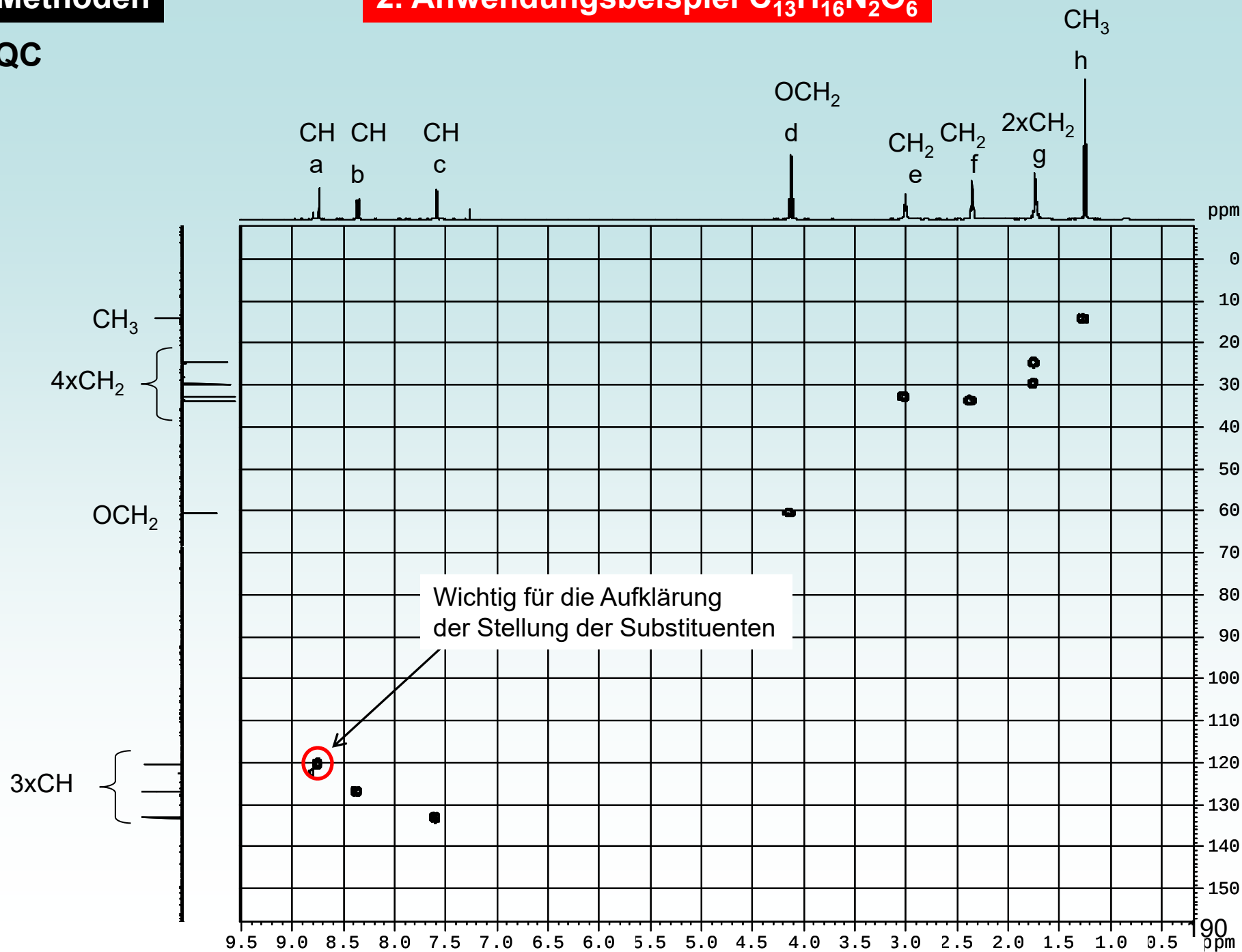
^{13}C -NMR



DEPT135-NMR

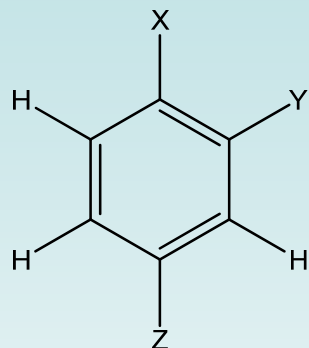


HMQC

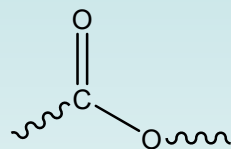


Bestandaufnahme der bekannten Fragmente und Konnektivitäten:

Trisubstituierter Aromat

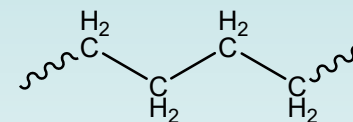


Carbonsäure oder Ester

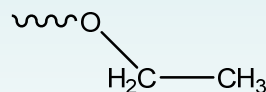


n-Butylengruppe

Folgt aus COSY, DEPT135 und HMQC



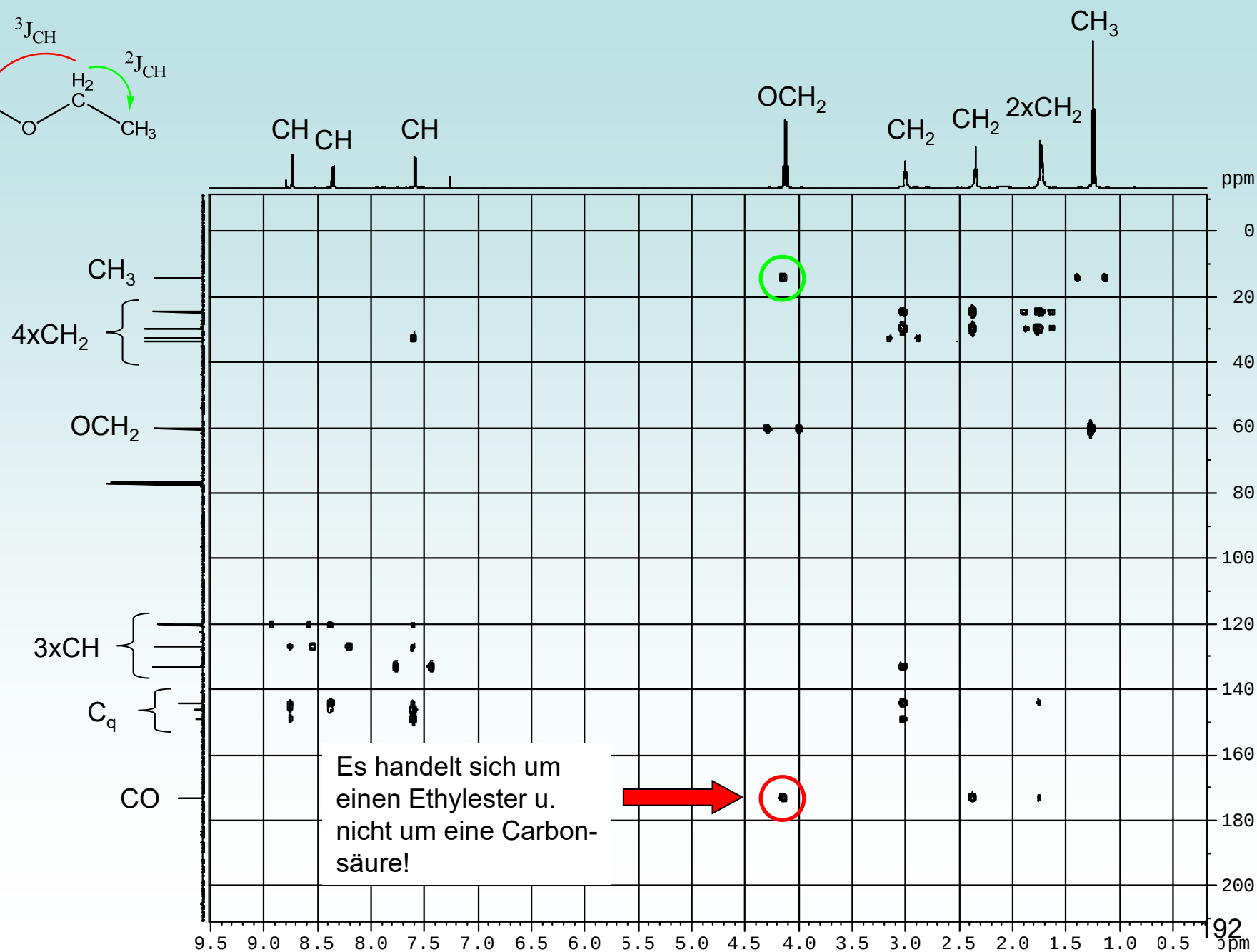
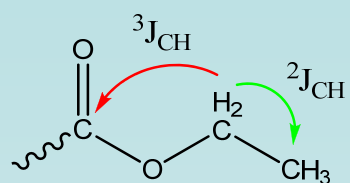
Folgt aus 1H und COSY

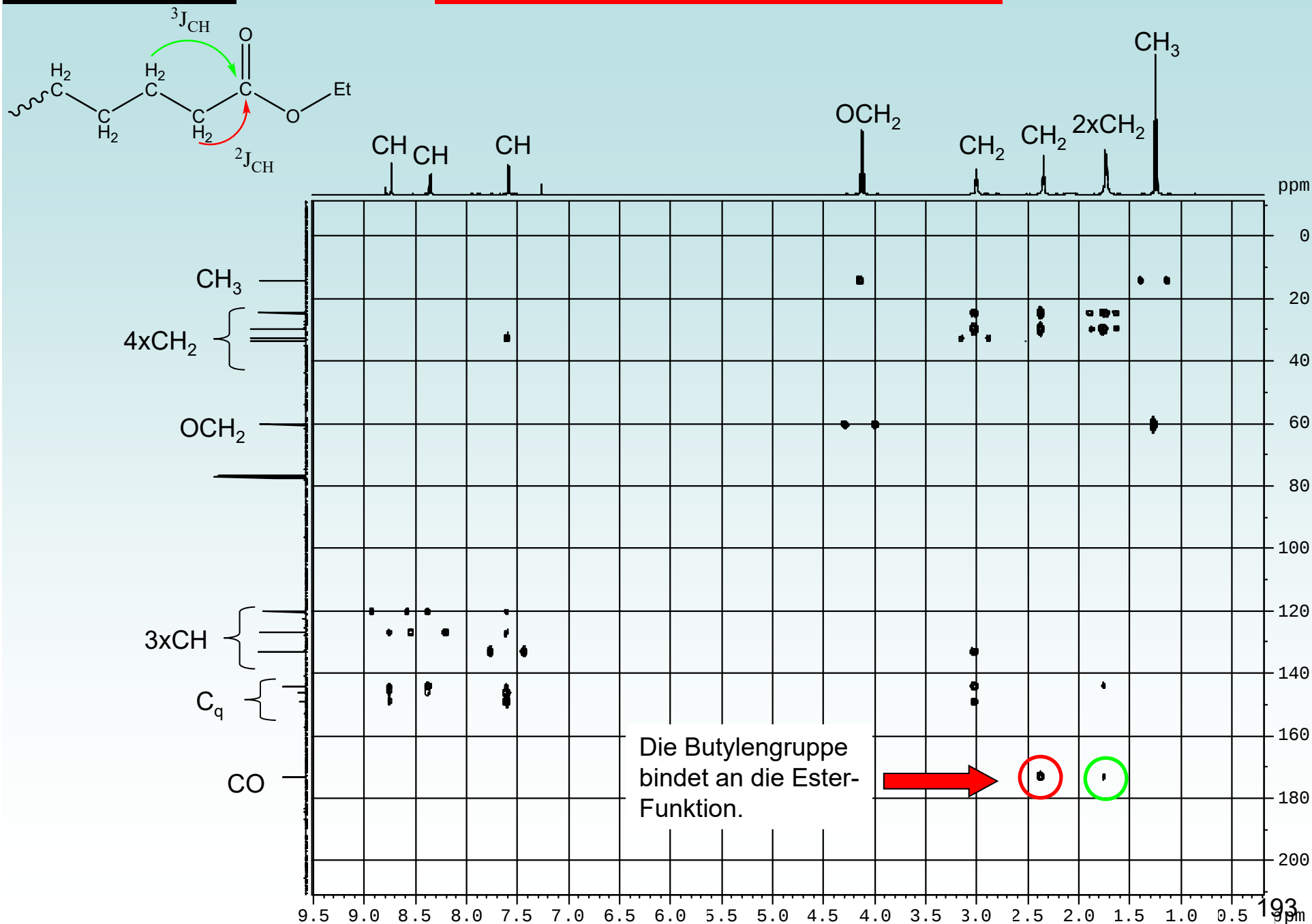


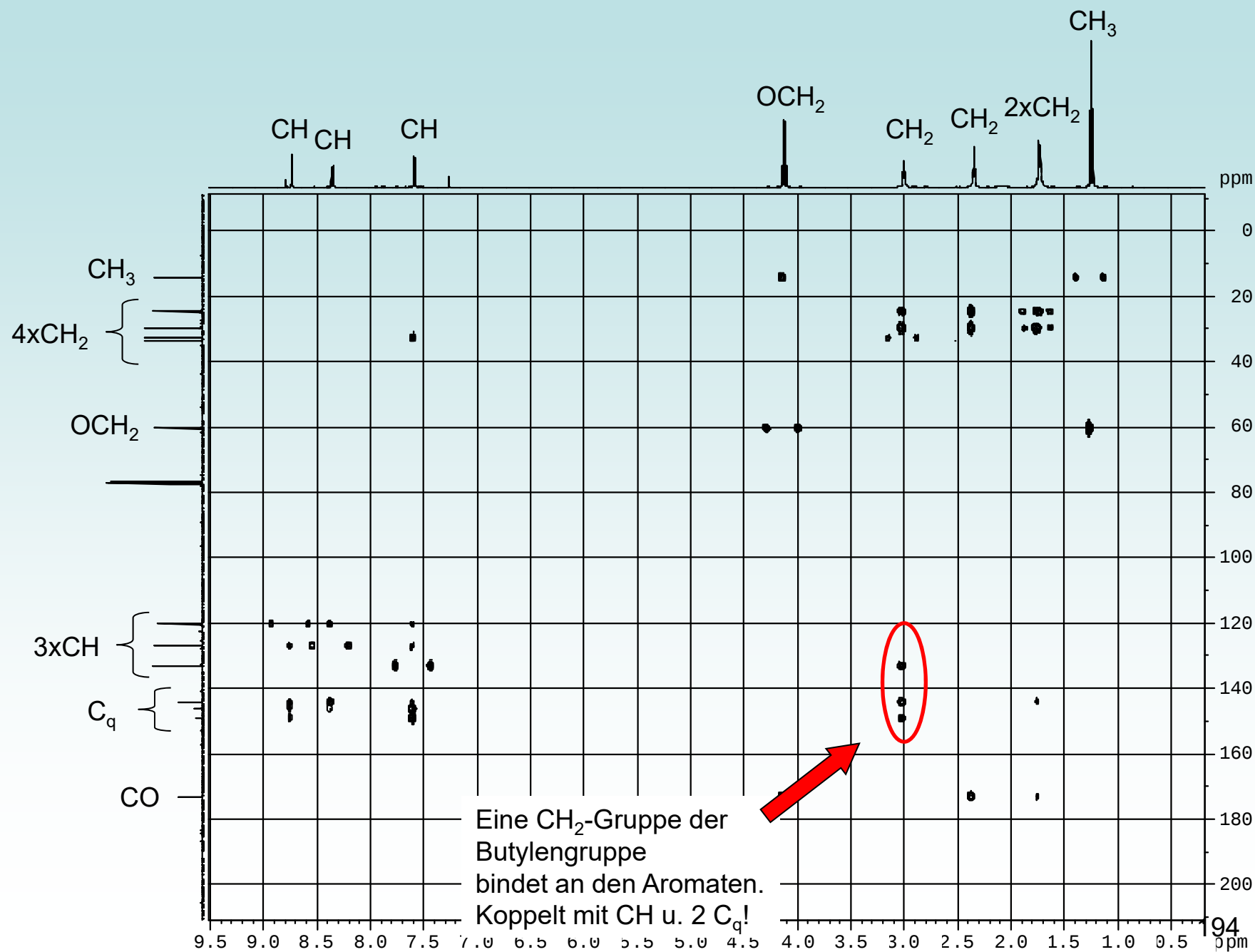
Unsicher: 2x N und die restlichen 3 bis 4 O

Diese Fragmente enthalten alle 13 im Molekül enthaltenen C-Atome!

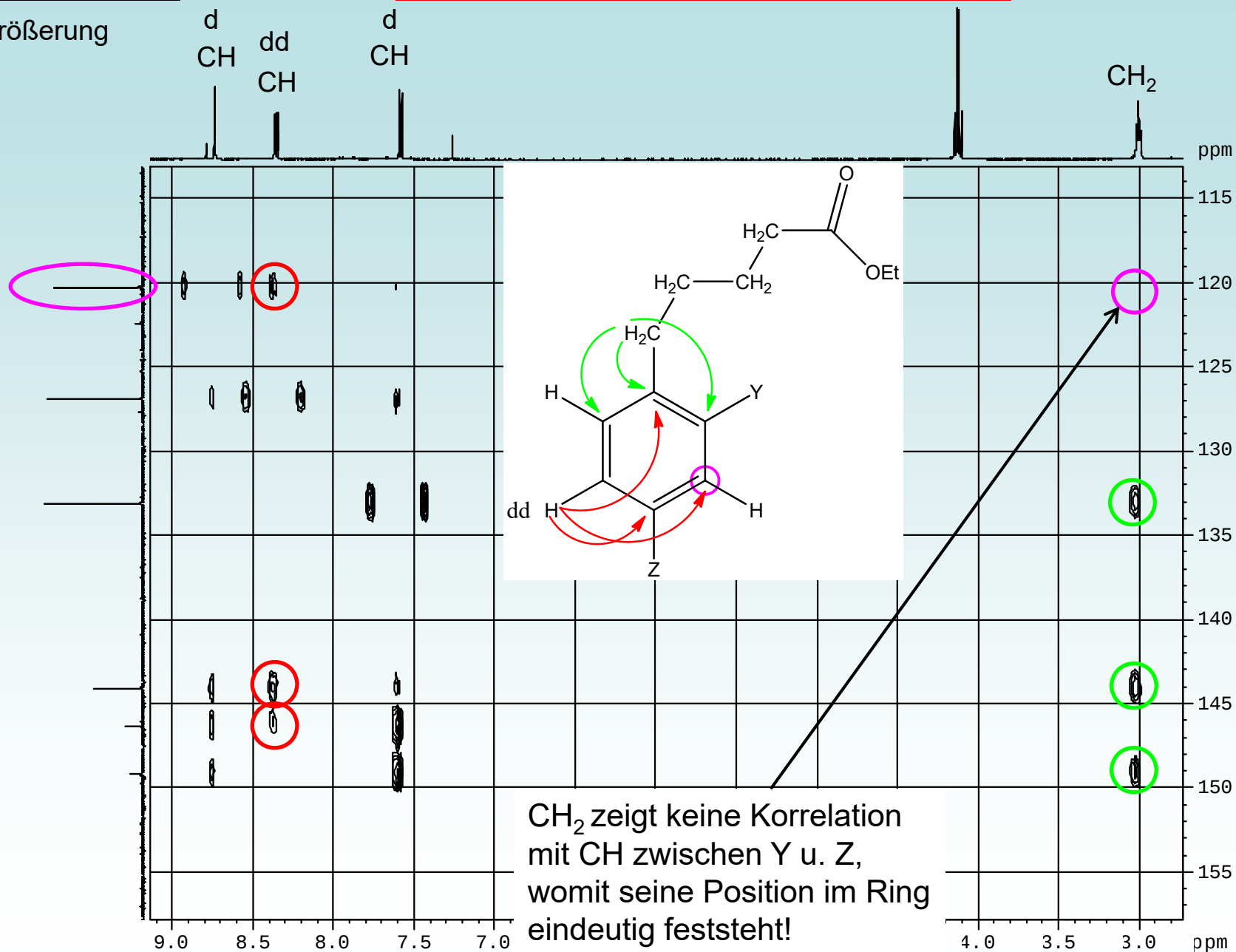
Die endgültige Auflösung der Struktur gelingt nur mithilfe des HMBC!







Vergrößerung



Folgerung