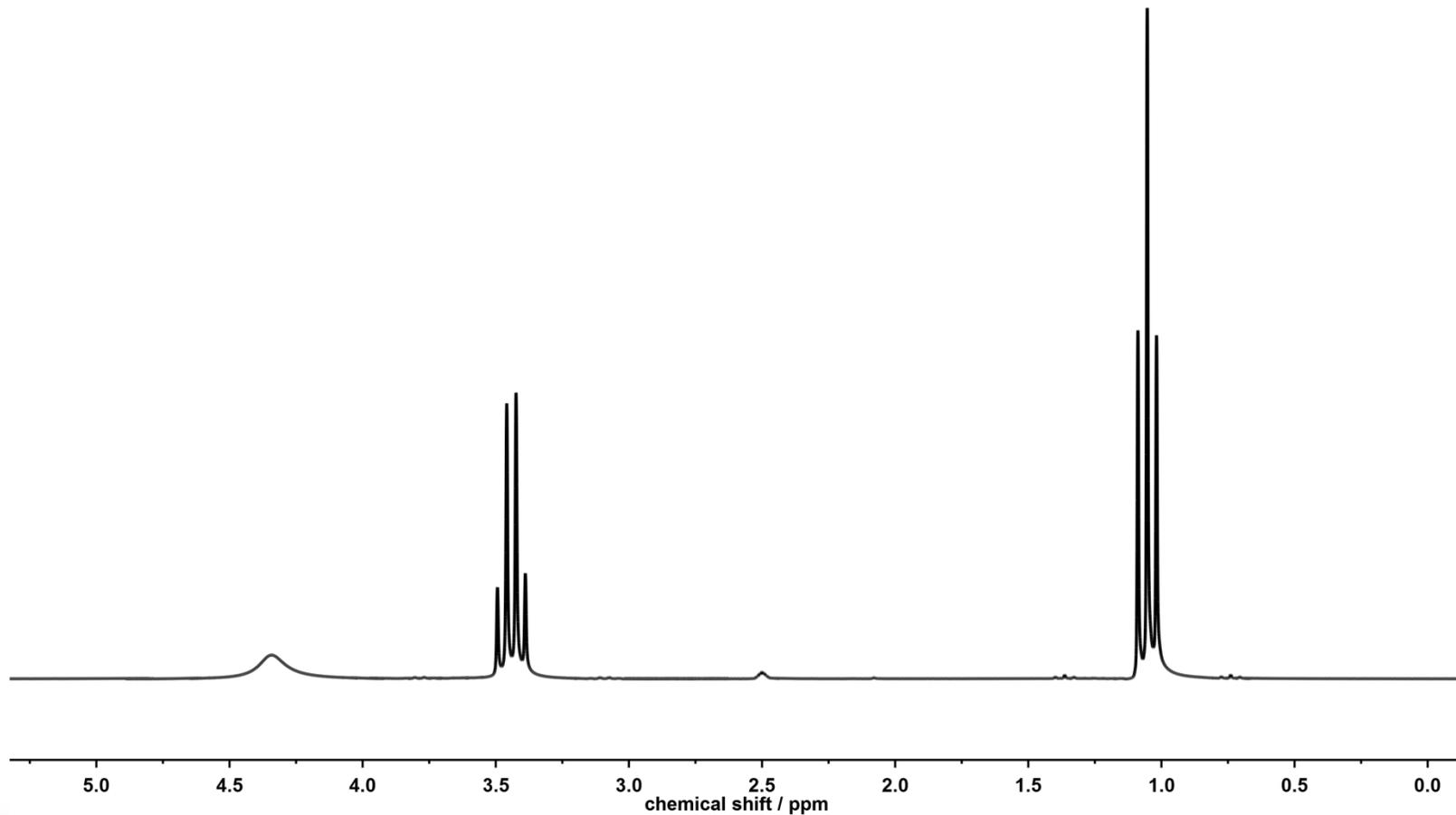


# Teil 2

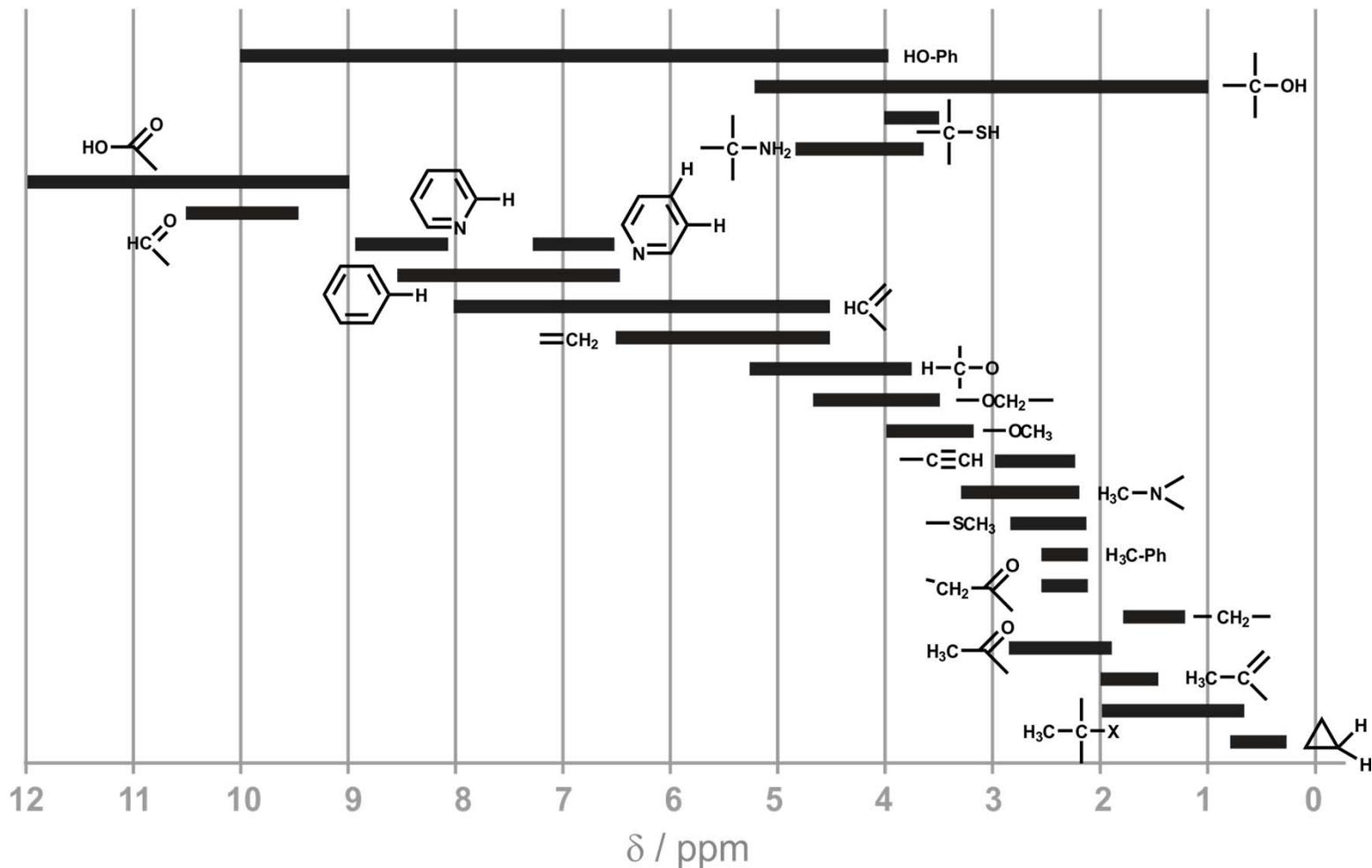
# NMR-Spektroskopie

## Chemische Verschiebung

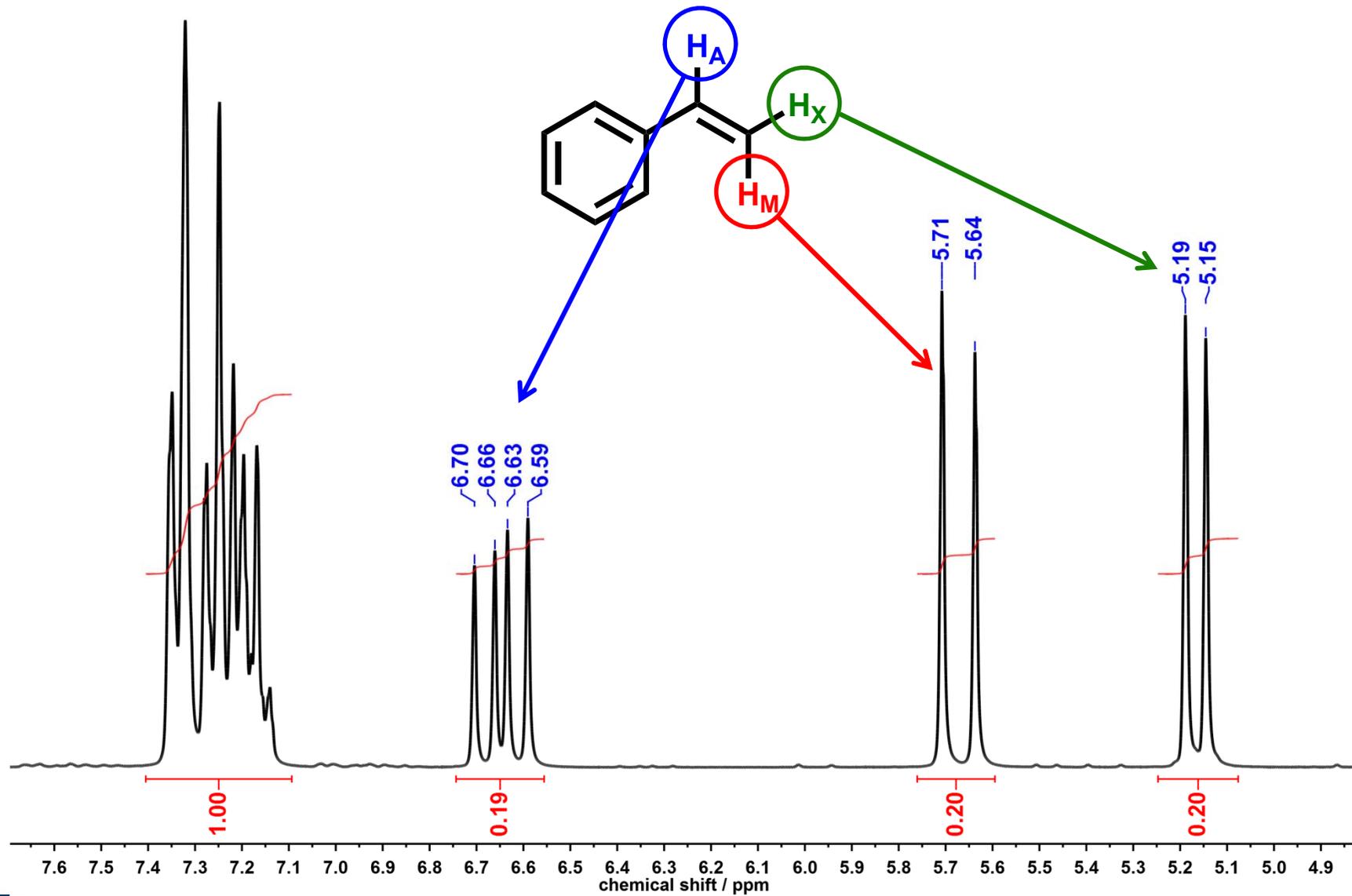
- Chemische Umgebung
- Funktionelle Gruppen



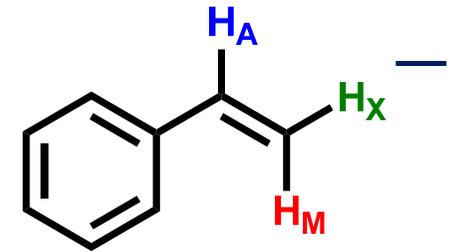
# Chemische Verschiebung $^1\text{H}$ : Übersicht



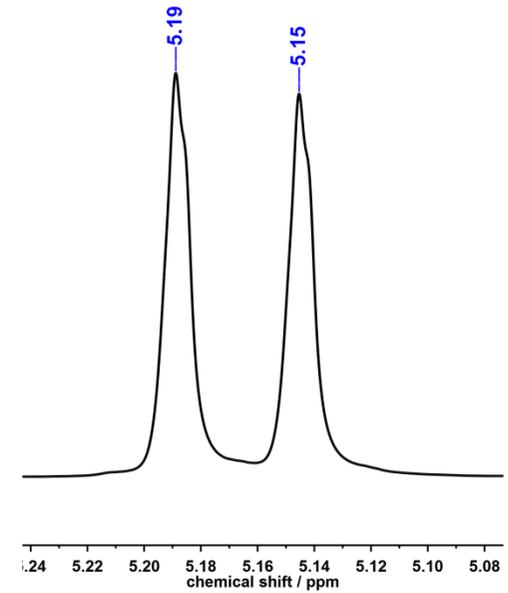
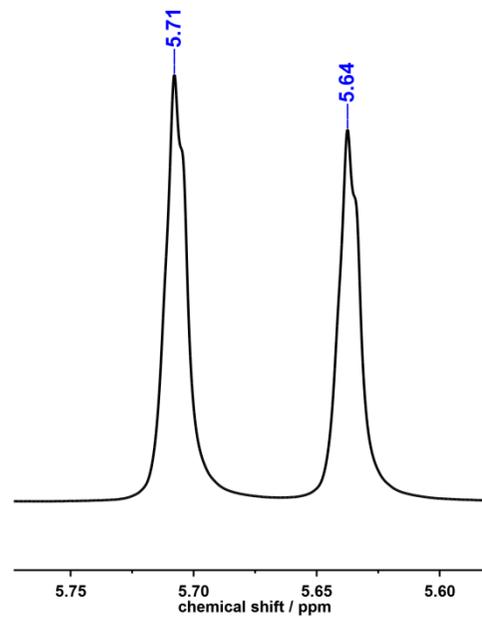
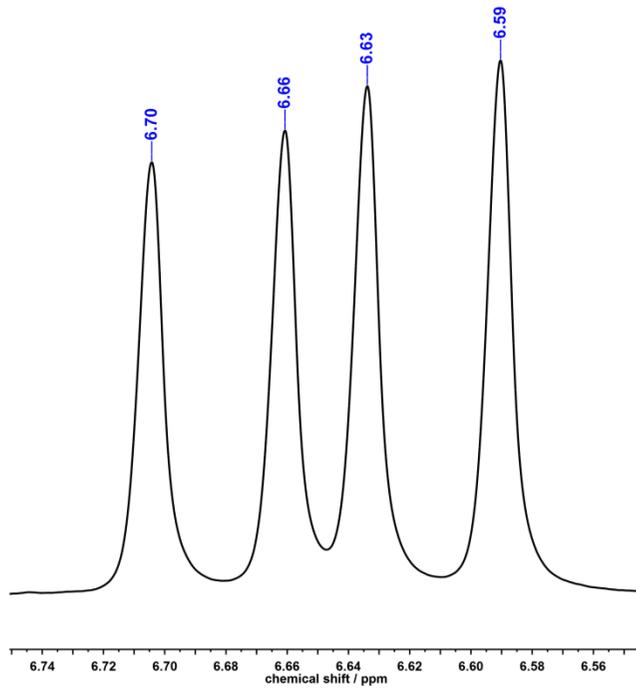
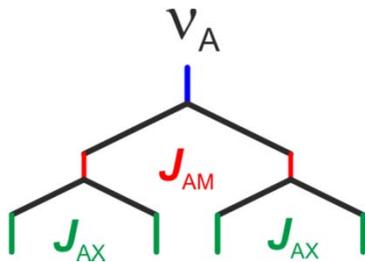
# Drei nicht-äquivalente Kerne: AMX-Spinsystem



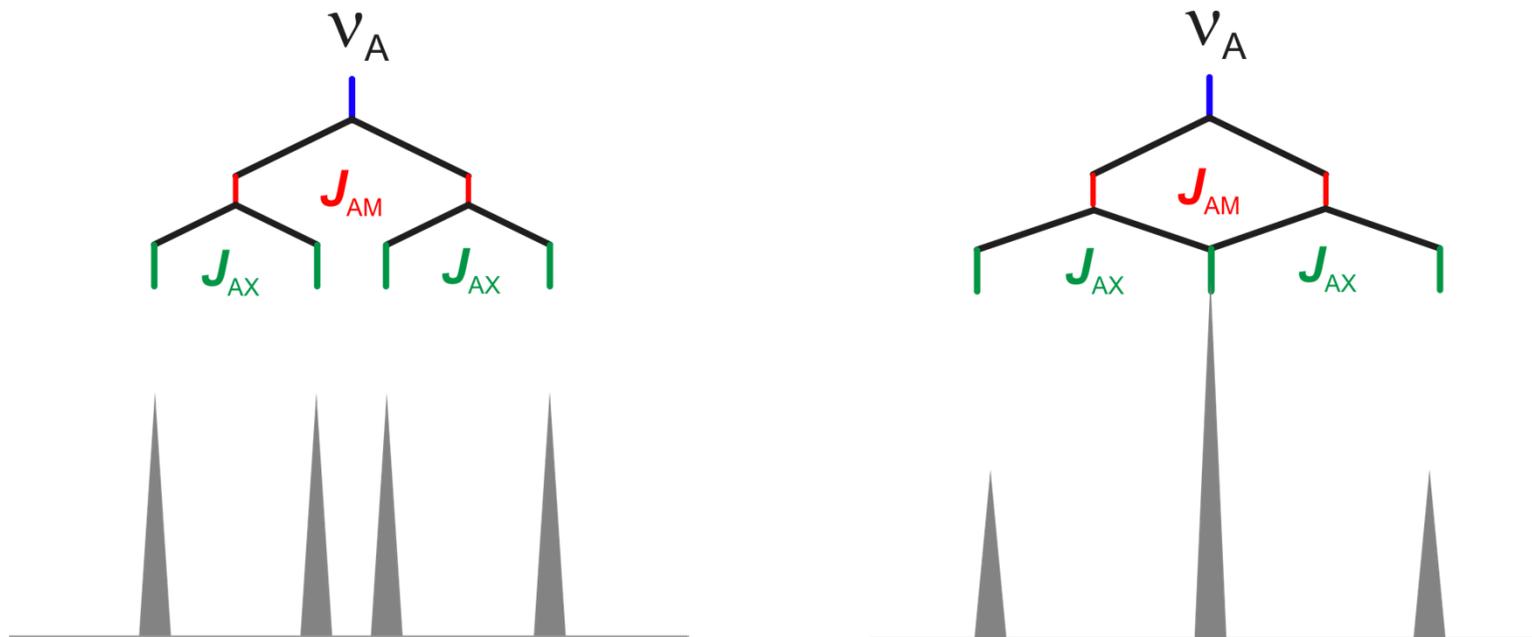
# Drei nicht-äquivalente Kerne: AMX-Spinsystem



Dubletts von Dubletts (dd)



## Aber aufgepasst!



Sind sich die Kopplungskonstanten  $J_{AM}$  und  $J_{AX}$  zu ähnlich, kann aus dem Dublett von Dubletts optisch ein Triplett entstehen.

# Kopplungskonstante J: Drei wichtige Fakten

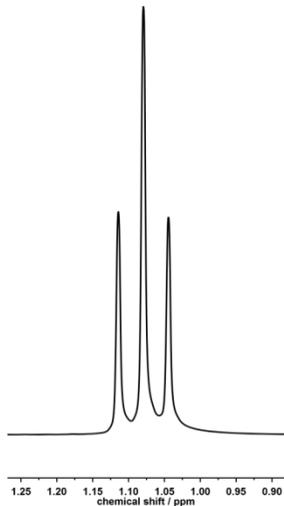
---

1

**Die Kopplungskonstante ist unabhängig vom Magnetfeld  $B_0$ !**

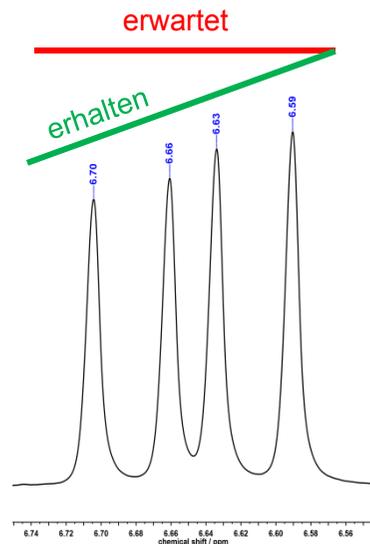
- Kleine Kopplungskonstanten können bei niedrigen Feldstärken nicht aufgelöst werden!

# Ordnung eines Spektrums



**Spektrum 1. Ordnung:**  $\Delta\nu \gg J$  (typisch  $\Delta\nu/J > 10$ )

- Multipletts sind um Resonanzfrequenz des Kerns zentriert
- Peak-Peak-Abstände entsprechen den Kopplungskonstanten
- Multiplizitäten der Peaks folgen n+1-Regel (allgem. **2I·n + 1**)
- Intensitätsverteilung folgt Binomialverteilung
- Bezeichnung der Kerne mit A und X (Buchstaben im Alphabet weit auseinander)

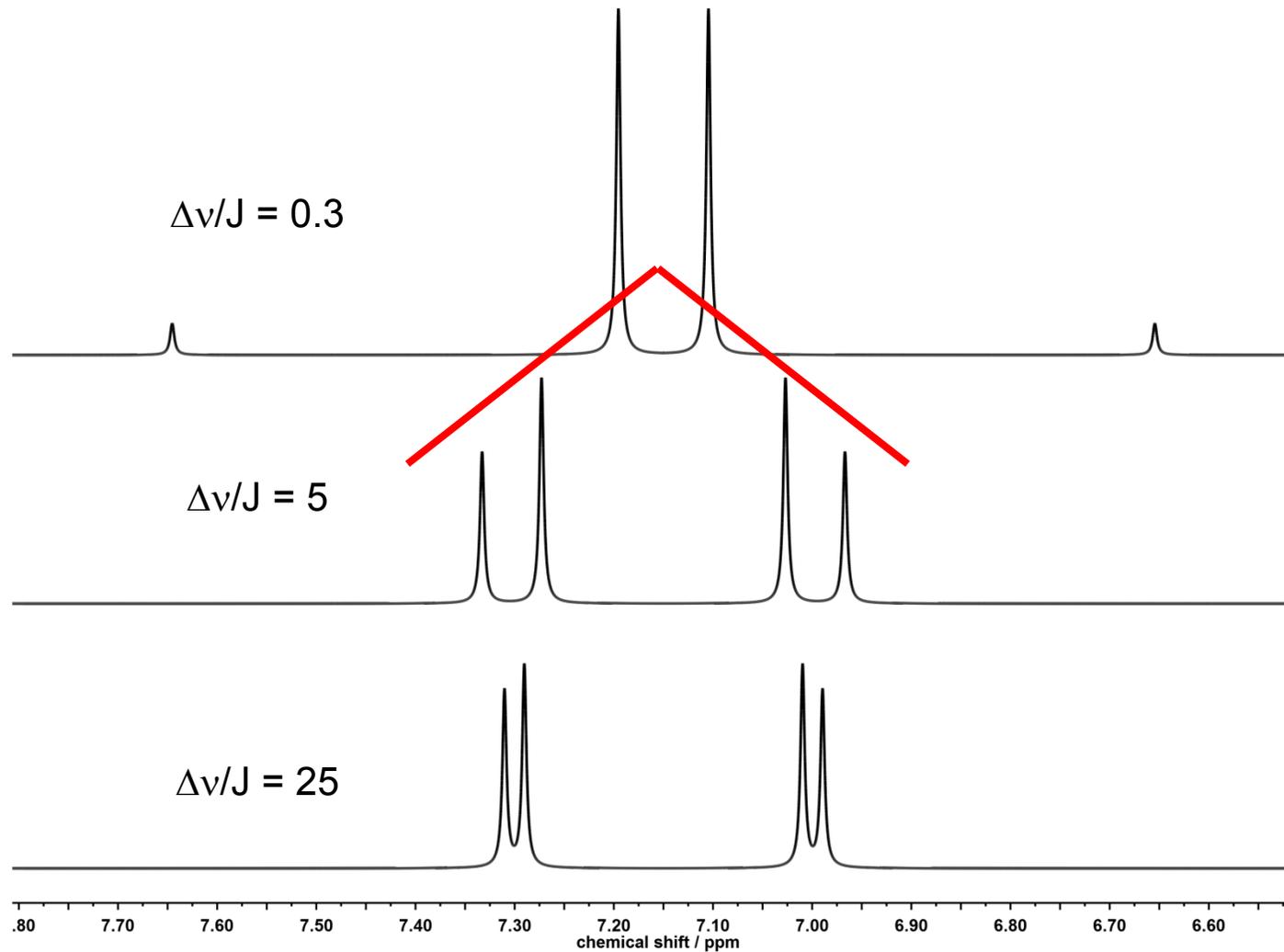


**Spektrum höherer Ordnung:**  $\Delta\nu$  ähnlich J

- Abweichungen von Binomialverteilung der Intensitäten möglich
- Auch andere Abweichungen von 1. Ordnung möglich
- Typisch: **Dacheffekt** – Verschiebung der Intensitätsverhältnisse
- Bezeichnung der Kerne mit A und B oder M, je nach  $\Delta\nu/J$

## Zweispinsystem mit verschiedenen $\Delta\nu/J$

Spektren simuliert für 200 MHz und  
Resonanzen bei 7.0 und 7.3 ppm



# Kopplungskonstante J: Drei wichtige Fakten

---

1

**Die Kopplungskonstante ist unabhängig vom Magnetfeld  $B_0$ !**

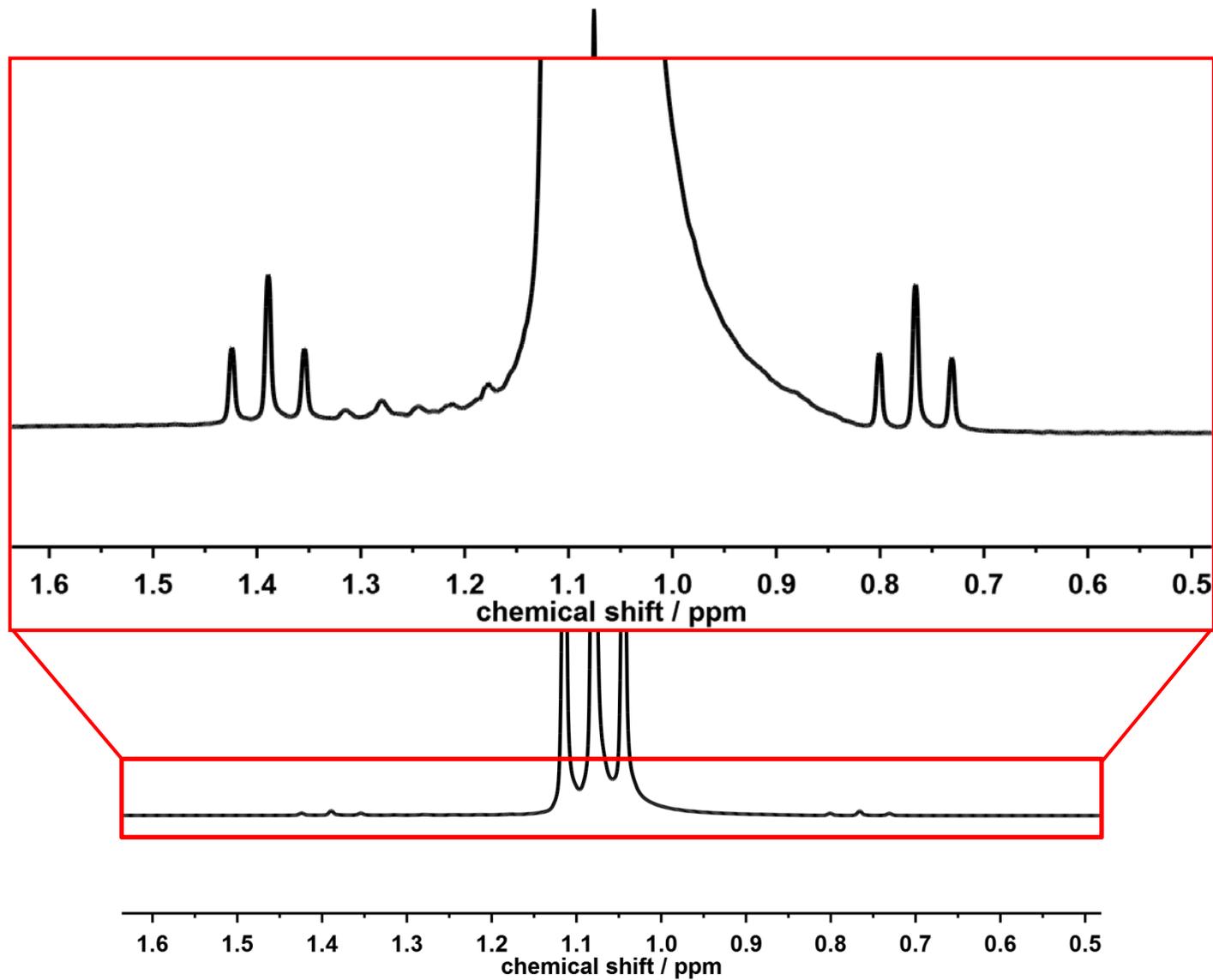
- Kleine Kopplungskonstanten können bei niedrigen Feldstärken nicht aufgelöst werden!

2

**Kopplung ist nicht nur zwischen gleichen Kernsorten, sondern zwischen allen Kernen mit magnetischen Moment beobachtbar!**

- Kopplungen zwischen (bspw.)  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ - $^{19}\text{F}$ ,  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ !

# $^{13}\text{C}$ -Satelliten am $\text{CH}_3$ -Signal von Ethanol (200 MHz)



# Kopplungskonstante J: Drei wichtige Fakten

---

1

**Die Kopplungskonstante ist unabhängig vom Magnetfeld  $B_0$ !**

- Kleine Kopplungskonstanten können bei niedrigen Feldstärken nicht aufgelöst werden!

2

**Kopplung ist nicht nur zwischen gleichen Kernsorten, sondern zwischen allen Kernen mit magnetischen Moment beobachtbar!**

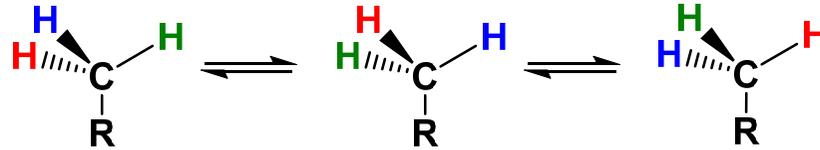
- Kopplungen zwischen (bspw.)  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ - $^{19}\text{F}$ ,  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ !

3

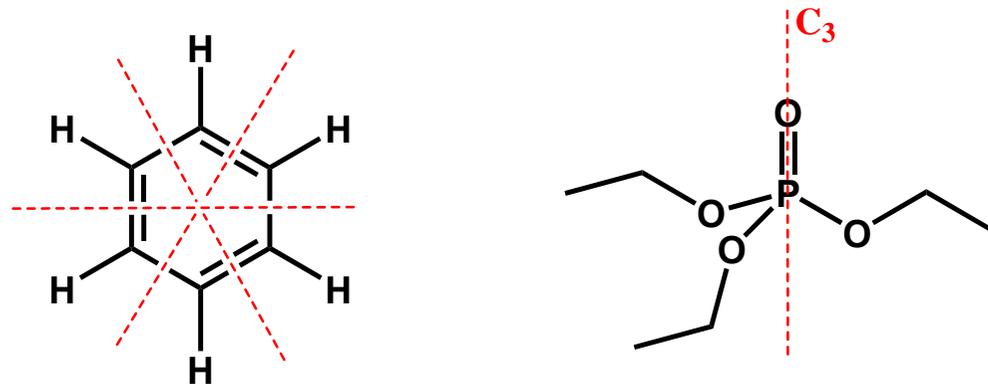
**Kopplungen zwischen äquivalenten Kernen (z.B. in  $-\text{CH}_3$ ) sind nicht beobachtbar!**

# Äquivalenz, Symmetrie, Chiralität

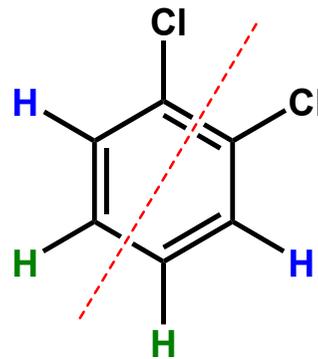
Äquivalenz durch ungehinderte Rotation:



Äquivalenz durch Symmetrie:



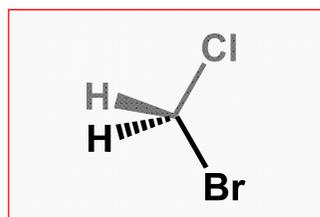
Nicht-Äquivalenz trotz Symmetrie:



# Chemische Äquivalenz



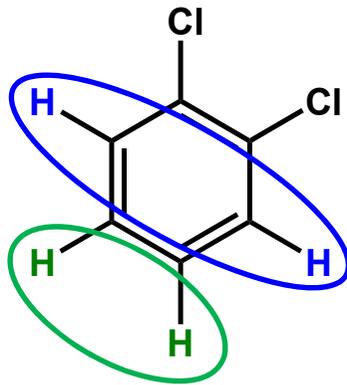
*Homotope* Protonen  
sind rotationssymmetrisch bzgl. einer Symmetrieachse



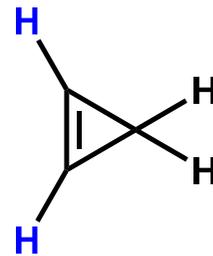
*Enantiotop*e Protonen  
sind spiegelsymmetrisch ohne gleichzeitige Rotationssym.

**Definition:** Zwei Kerne  $i$  und  $k$  sind chemisch äquivalent, wenn sie gleiche Resonanzfrequenzen aufweisen:  $\nu_i = \nu_k$ .

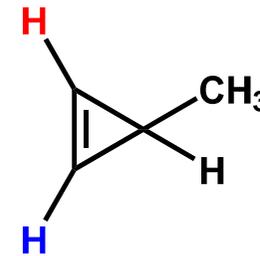
# Chemische Äquivalenz: Beispiele



Homotope Protonen



Homotope Protonen



Enantiotope Protonen

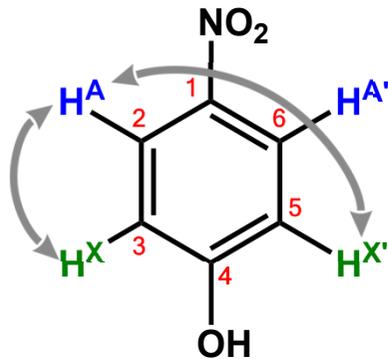
**Wichtig:** Chemisch äquivalente Protonen – homotope und enantiotope – werden in der Nomenklatur der Spinsysteme mit gleichen Buchstaben bezeichnet!

# Magnetische Äquivalenz

**Definition:** Zwei Kerne  $i$  und  $k$  sind magnetisch äquivalent, wenn

(1) sie chemisch äquivalent sind:  $\nu_i = \nu_k$ .

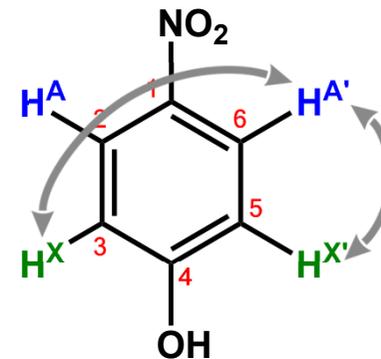
(2) alle Kopplungen mit anderen Kernen gleich groß sind, d.h.  $J_{ix} = J_{kx}$



**Spinsystem  $AA'XX'$**

$$J_{AX} = J_{A'X'}$$

$$\text{aber: } J_{AX} \neq J_{A'X}$$

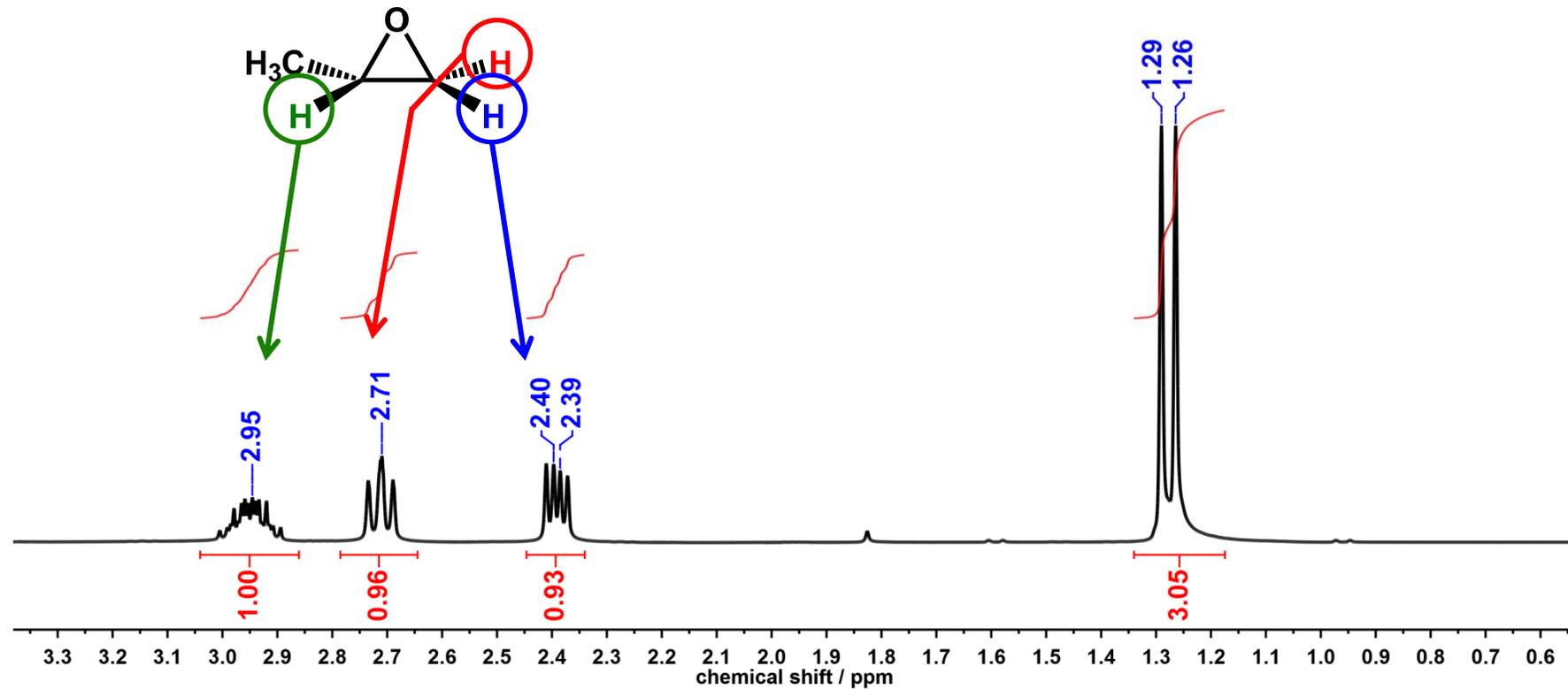


**Folge:** Man erhält immer Spektren 2. Ordnung und mitunter sehr komplexe Kopplungsmuster.

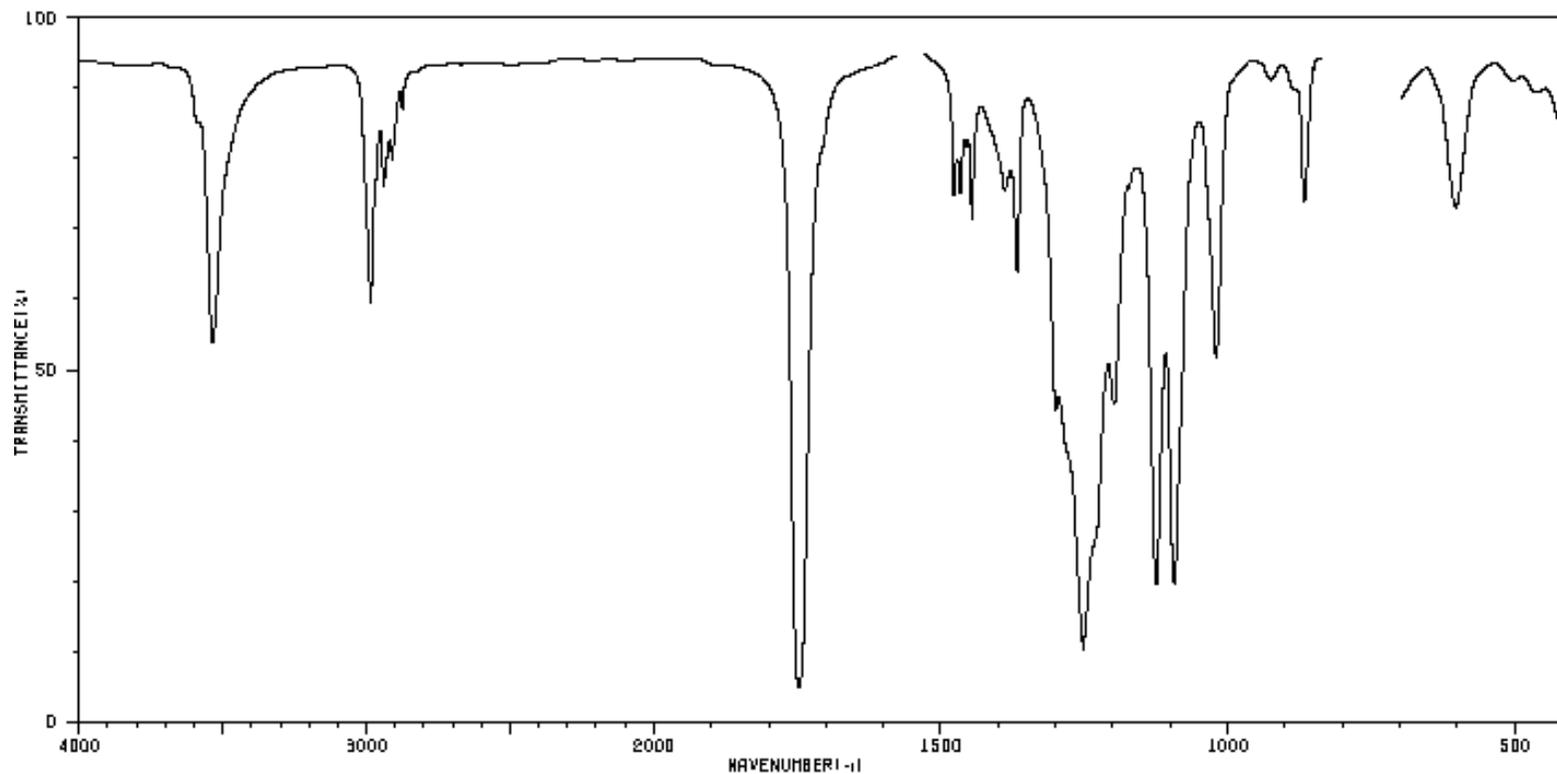
# Chiralität

Alle Protonen am Oxiran-Ring in Propylenoxid sind chemisch und damit auch magnetisch nicht äquivalent.

Beide Enantiomere von PO geben das gleiche NMR-Spektrum!

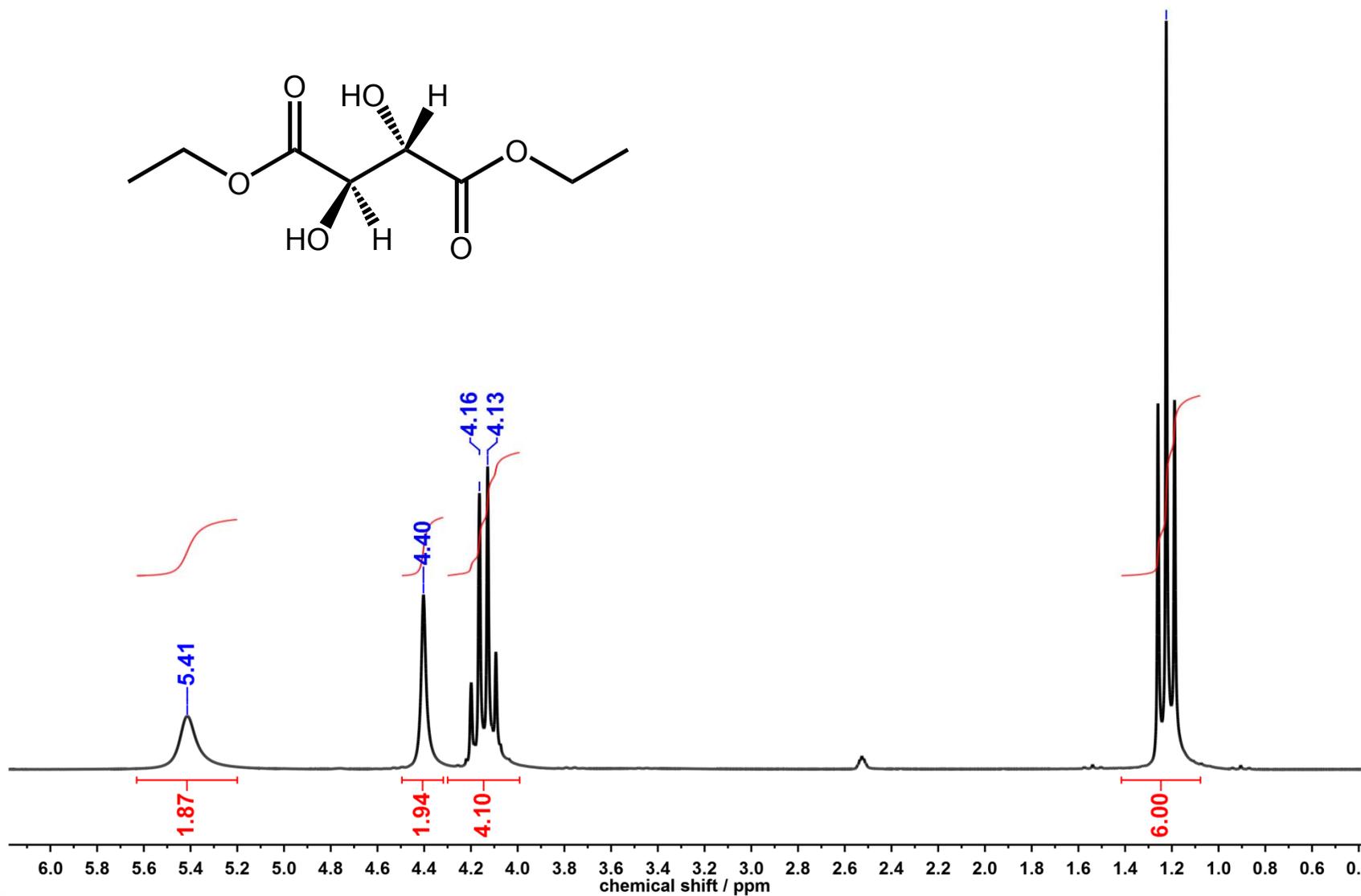
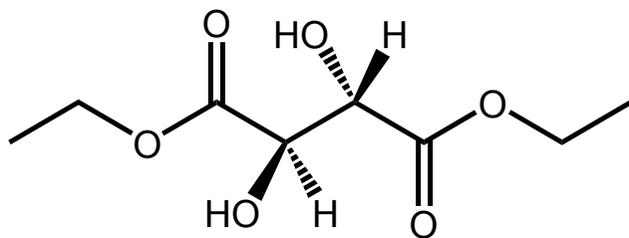


# Übung: C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>



# Übung: C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>

250 MHz in DMSO-d<sub>6</sub>

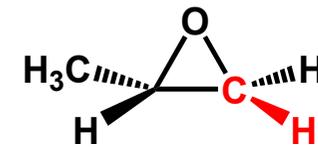


# Reichweiten von Kopplungen und Kopplungskonstanten

Kopplungskonstante ist abhängig von der Entfernung der Kopplungspartner:

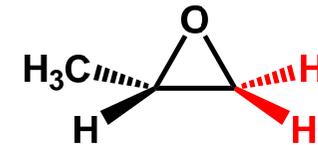
## Direkte Kopplung $^1J$

Beispiel:  $-C-H \rightarrow ^1J(C-H) = 120 - 220 \text{ Hz}$



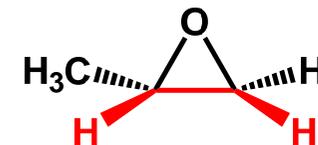
## Geminale Kopplung $^2J$

Beispiel  $-CH_2 \rightarrow ^2J(HH) = 0 - 30 \text{ Hz}$



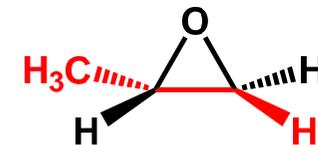
## Vicinale Kopplung $^3J$

Beispiel  $H-C-C-H \rightarrow ^3J(HH) = 0 - 20 \text{ Hz}$  (torsionswinkelabhängig)



## Fernkopplungen $^4J$ und $^5J$

Beispiel:  $H-C-C-C-H \rightarrow ^4J(HH) 0-3 \text{ Hz}, ^5J(HH) = 0-2 \text{ Hz}$



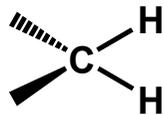
Die Größe der Kopplungskonstante wird u.a. beeinflusst durch:

- die Hybridisierung der an der Kopplung beteiligten Atome
- Bindungslängen
- $\pi$ -Bindungen in der Nachbarschaft
- freie Elektronenpaare an benachbarten Atomen
- Substituenteneffekte

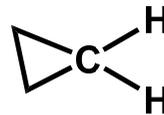
➤➤ Nur in Ausnahmefällen theoretisch vorhersagbar!

# Geminale Kopplung $^2J$

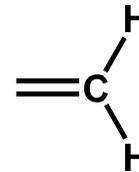
Meist für  $\text{CH}_2$ -Gruppen beobachtbar, vor allem dann, wenn die  $\text{CH}_2$ -Gruppe in ein starres Molekül eingebaut ist, oder wenn die beiden Protonen diastereotrop sind.



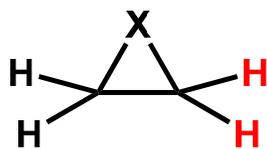
-11 bis -14 Hz  
Methan: -12.4 Hz



-2 bis -5 Hz  
Cyclopropan: -4.5 Hz



+3 bis -3 Hz  
Ethylen: +2.5 Hz



X	$^2J$ / Hz
$\text{CH}_2$	- 4.5
S	+ 0.4
NR	+ 2.0
O	+ 5.5

Verbindung	$^2J$ / Hz
$\text{CH}_4$	-12.4
$\text{CH}_3\text{OH}$	-10.8
$\text{CH}_3\text{Cl}$	-10.8
$\text{CH}_3\text{F}$	-9.6
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	-7.5
$\text{CH}_2\text{O}$	+41.0

## Vicinale Kopplung $^3J$

### Einflüsse auf $^3J$ -Kopplung:

- Torsionswinkel
- Substituenten
- C-C-Abstand
- H-C-C Valenzwinkel

Verbindung		Bereich	typisch
Cyclopropan	cis	6-10	8
	trans	3-6	5
Cyclohexan	ax,ax	6-14	9
	ax,eq	3-5	3
	eq,eq	0-5	3
Benzol	ortho	6-10	9
		<b>0-12</b>	<b>7</b>
=CH-CH=		9-13	10
-CH=CH <sub>2</sub>	cis	5-14	10
	trans	11-19	16
>CH-CHO		5-8	6
CH-NH		4-8	5
CH-OH		4-10	5

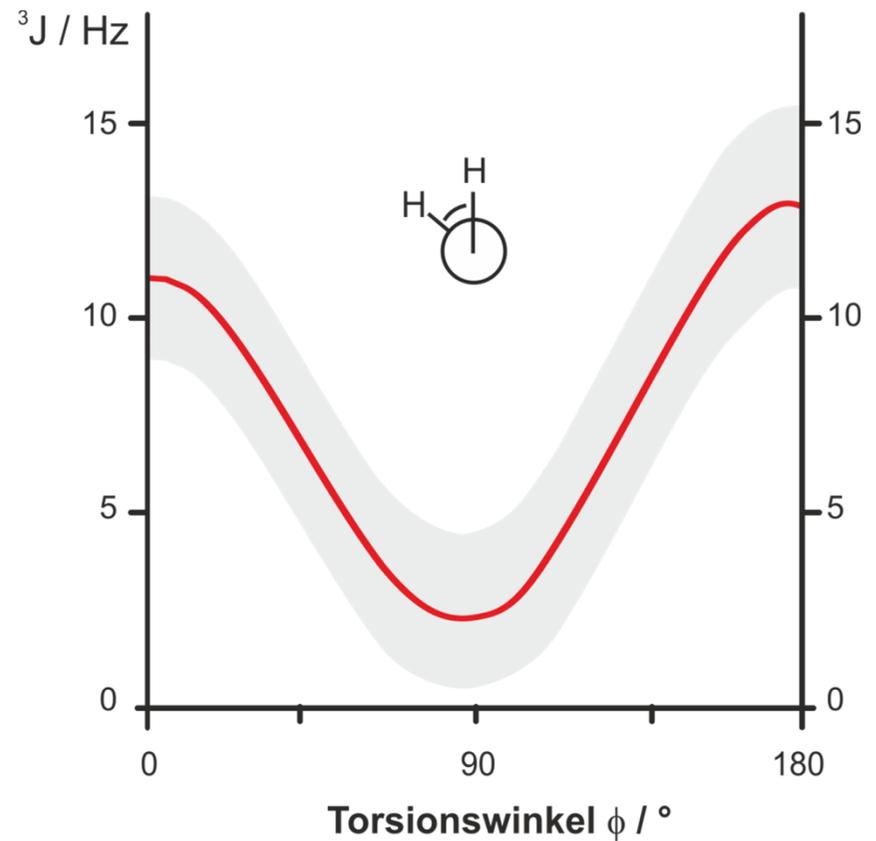
# Vicinale Kopplung $^3J$ : Abhängigkeit vom Torsionswinkel

## Karplus-Kurve

Theoretische Abhängigkeit der Kopplungskonst. vom Torsionswinkel

Maximal bei  $\phi = 0^\circ$  und  $\phi = 180^\circ$

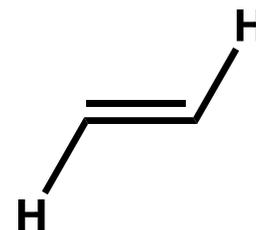
Minimal bei  $\phi = 90^\circ$



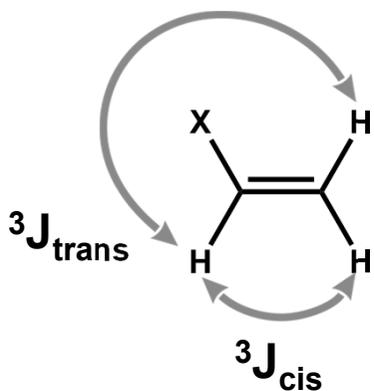
# Vicinale Kopplung $^3J$ : Alkene



$^3J_{\text{cis}} \approx 6-14 \text{ Hz}$   
(meist 10)

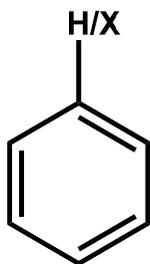


$^3J_{\text{trans}} \approx 14-20 \text{ Hz}$   
(meist 16)

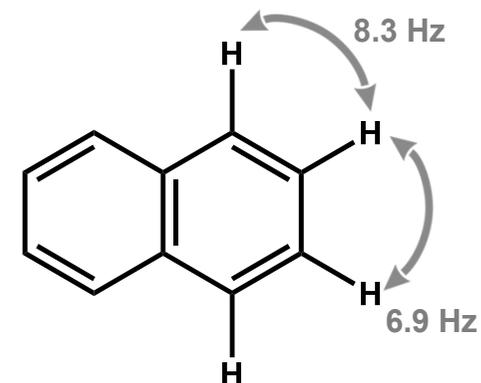


X =	$^3J_{\text{cis}}$	$^3J_{\text{trans}}$
Li	19.3	23.9
H	11.6	19.1
Cl	7.3	14.6
OCH <sub>3</sub>	7.1	15.2
F	4.7	12.8

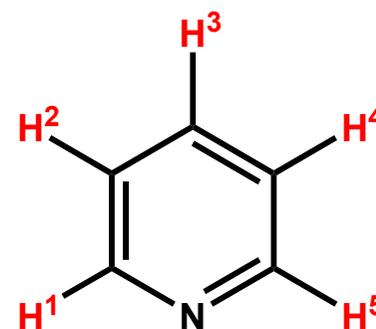
# Vicinale Kopplung $^3J$ : Aromaten



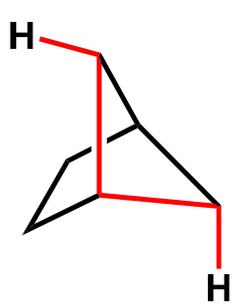
J / Hz	Benzol	Derivate
$J_o$	7.5	7-9
$J_m$	1.4	1-3
$J_p$	0.7	<1



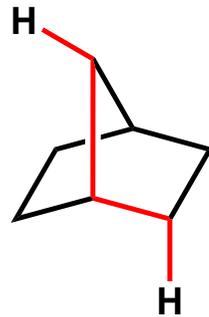
J / Hz		Pyridin	Derivate
ortho	2 ↔ 3	4.9	5-6
	3 ↔ 4	7.7	7-9
meta	2 ↔ 4	1.2	1-2
	3 ↔ 5	1.4	1-2
	2 ↔ 6	-0.1	0-1
para	2 ↔ 5	1.0	0-1



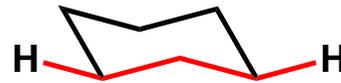
# Fernkopplungen



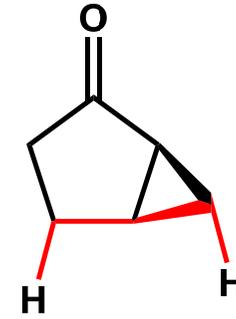
$${}^4J = 7$$



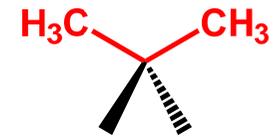
$${}^4J = 3-4$$



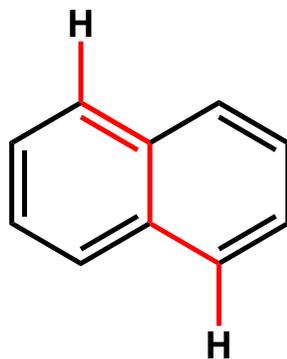
$${}^4J = 1.1$$



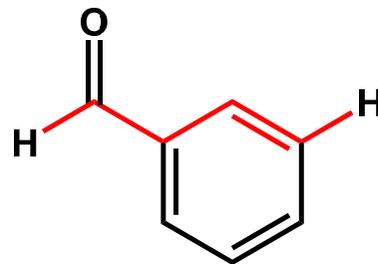
$${}^4J = 0.9$$



$${}^4J < 0.5$$



$${}^5J = 0.8$$



$${}^5J = 0.4$$

- ${}^5J$  wird nur sehr selten beobachtet
- Mitunter noch auflösbar wenn Bindungen in zickzack-Anordnung sind

# $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Propylenoxid

## Kopplungskonstanten

Elleman et al. *J. Chem. Phys.* **42** (1965) 650

$$J_{AB} = +3.88$$

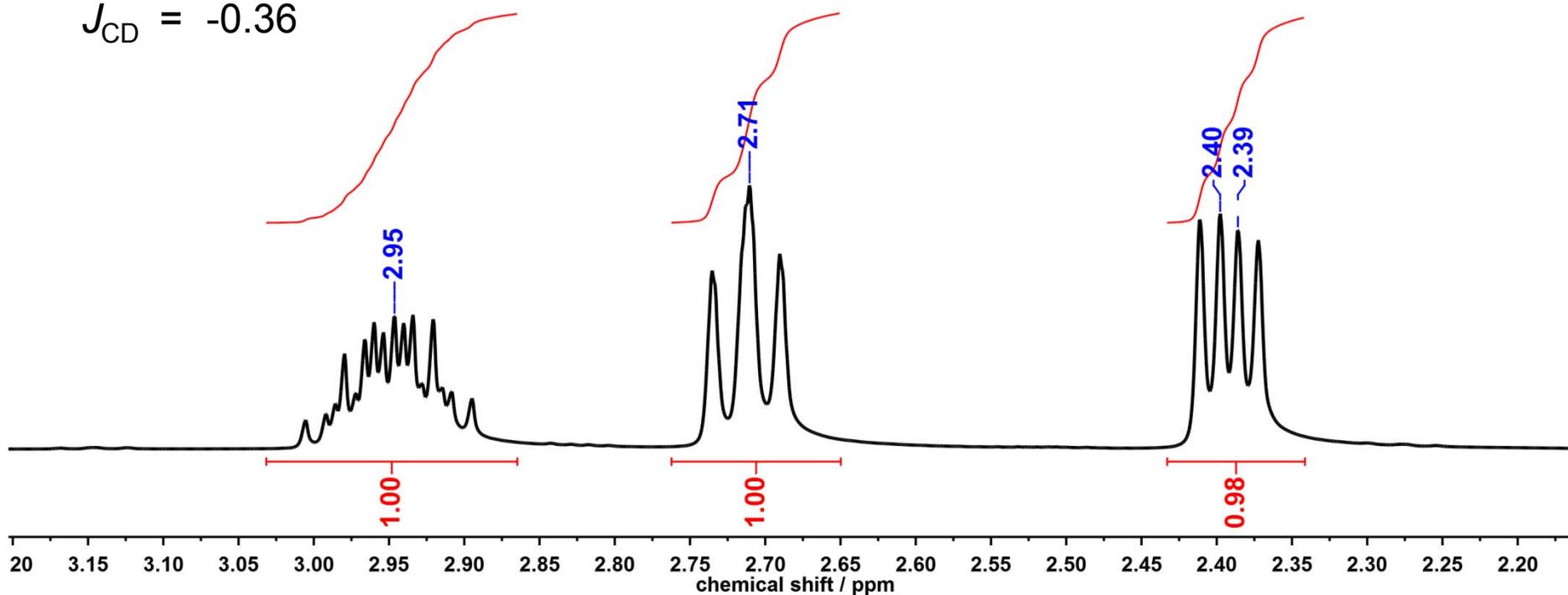
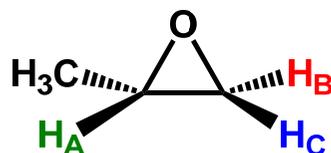
$$J_{AC} = +2.57$$

$$J_{AD} = +5.15$$

$$J_{BC} = +5.37$$

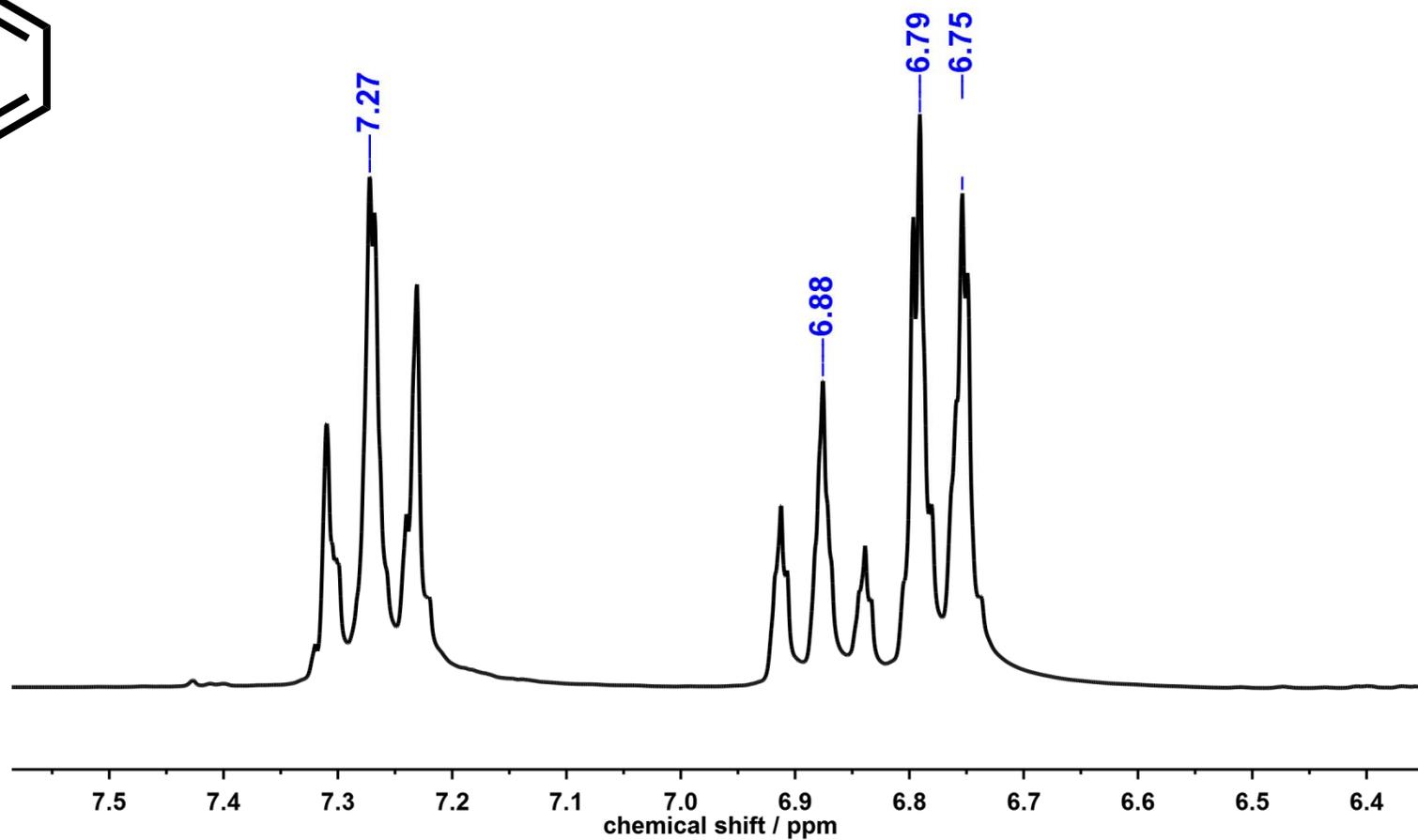
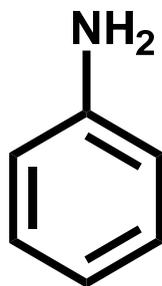
$$J_{BD} = +0.52$$

$$J_{CD} = -0.36$$



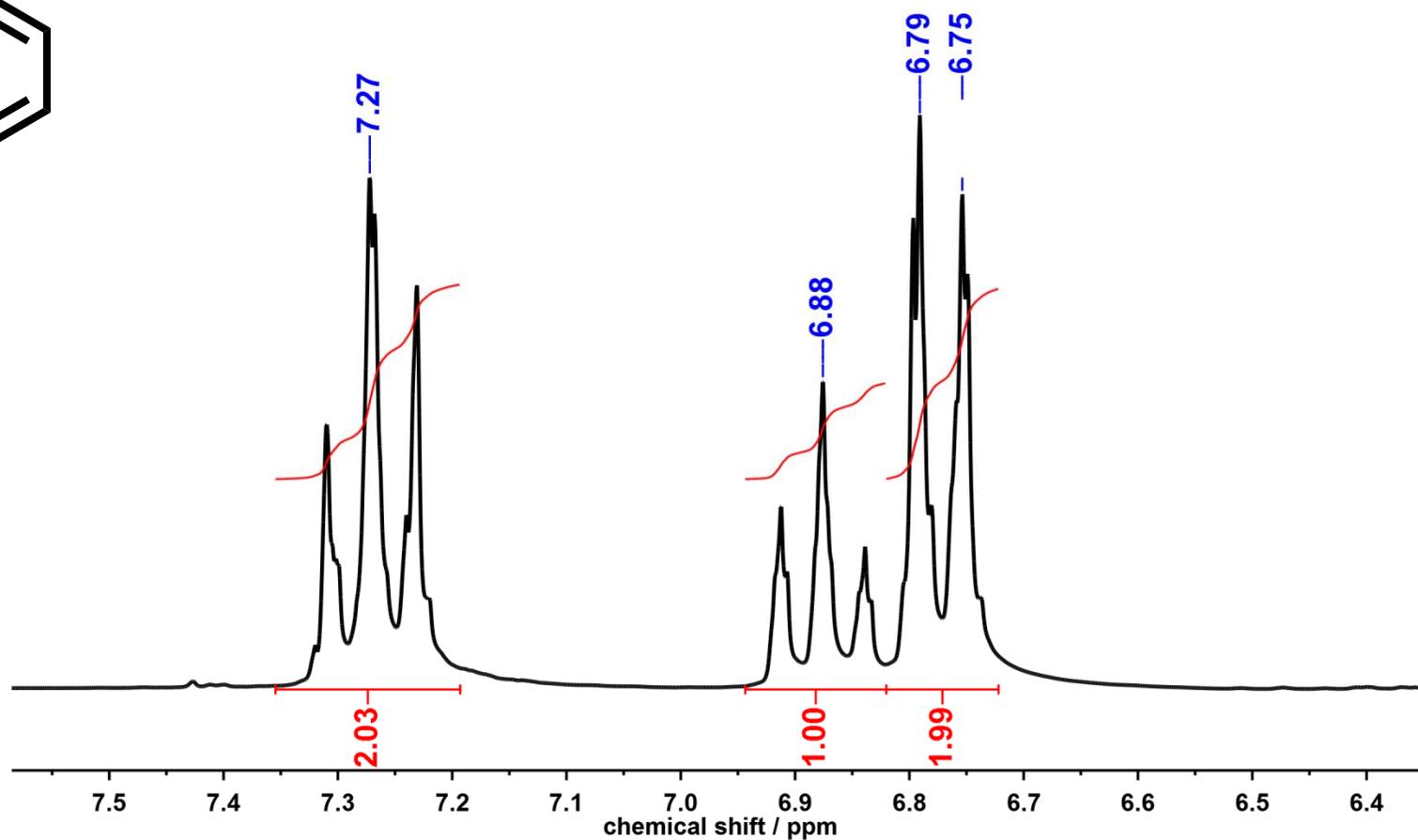
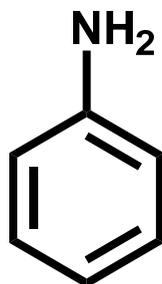
# $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Anilin

250 MHz in  $\text{CDCl}_3$



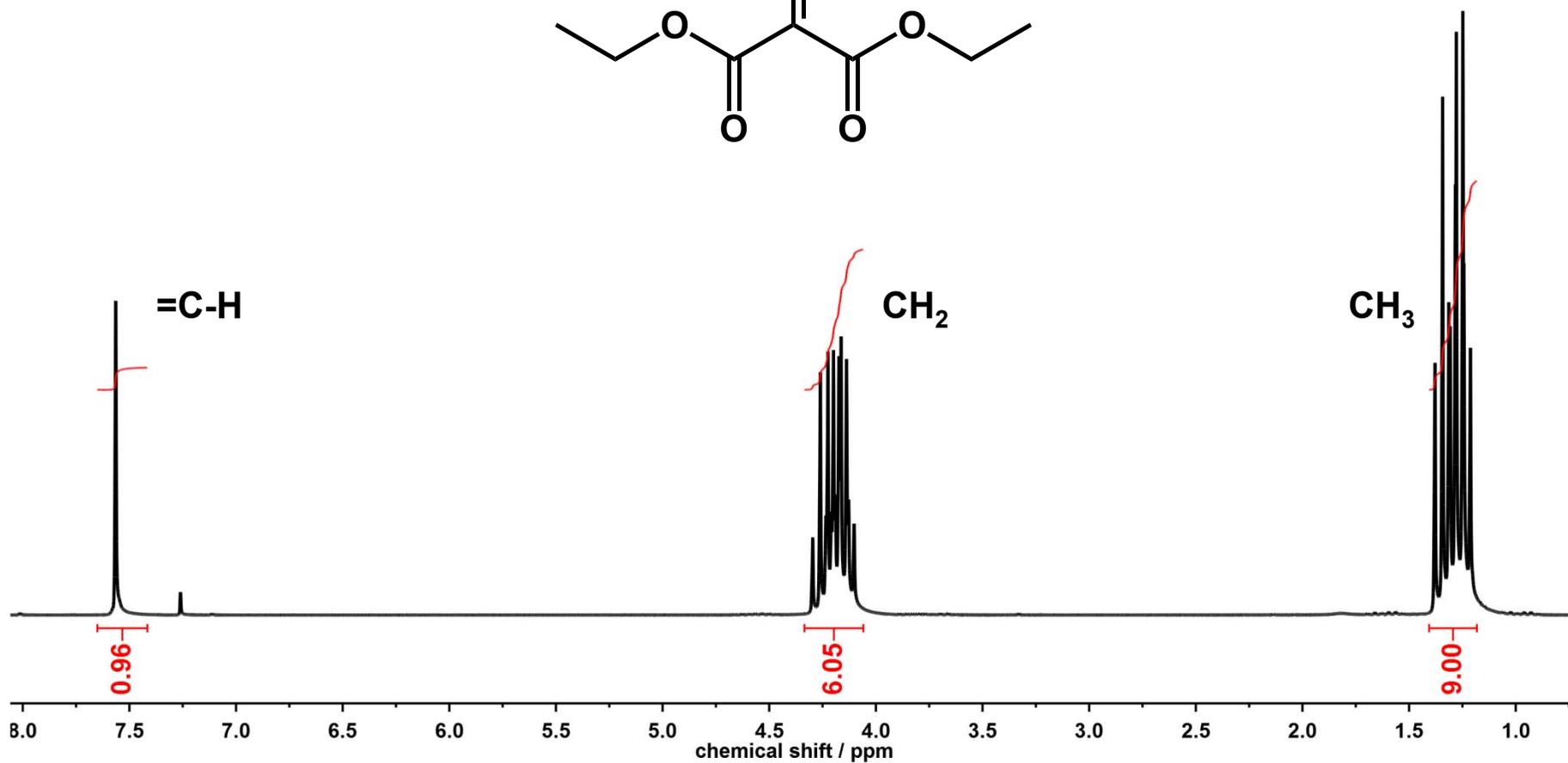
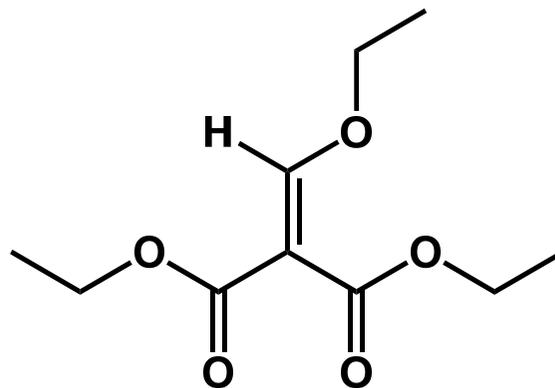
# $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Anilin

250 MHz in  $\text{CDCl}_3$



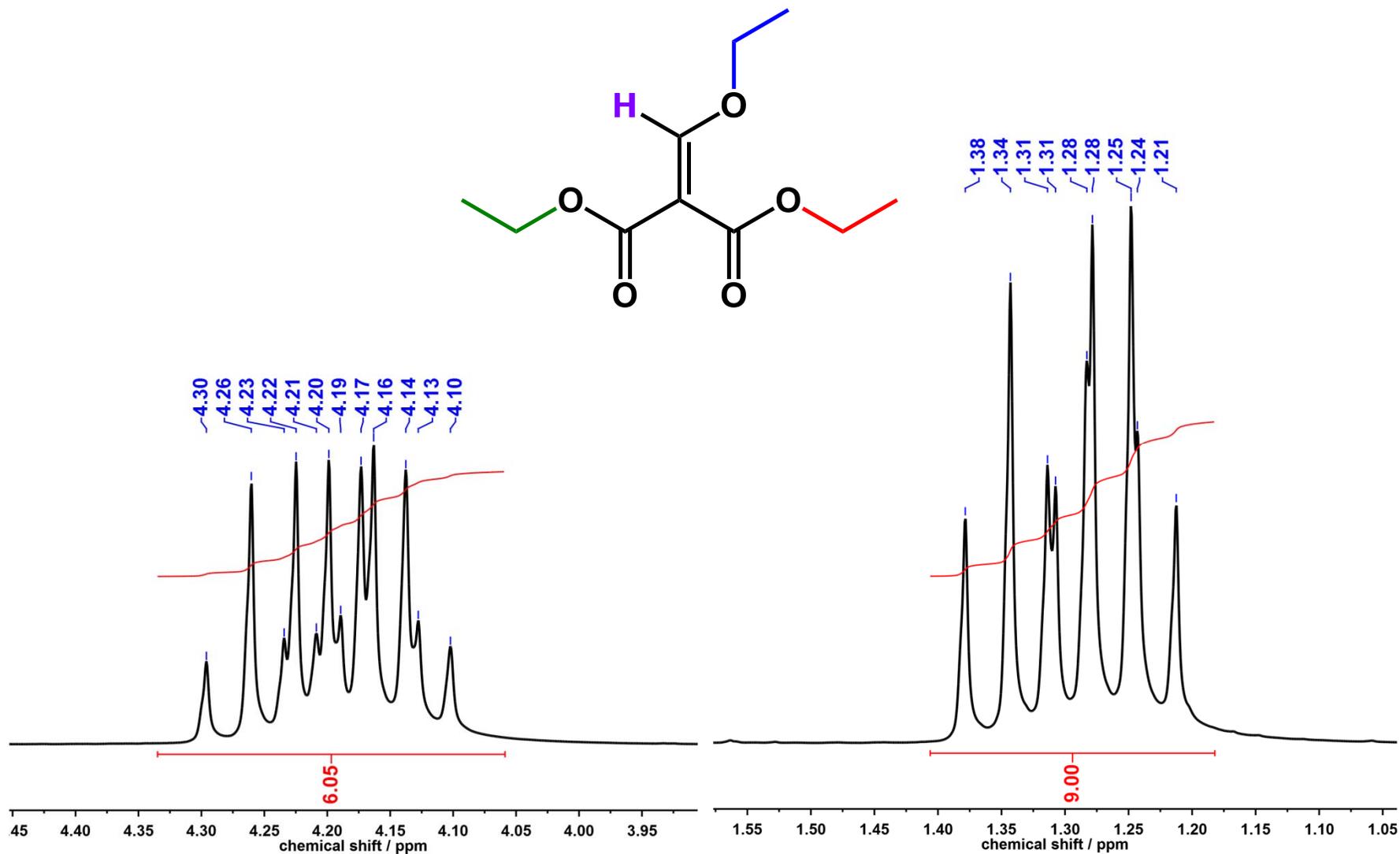
# $^1\text{H-NMR}$ von Diethyl(ethoxymethylen)malonat

250 MHz in  $\text{CDCl}_3$



# $^1\text{H}$ -NMR von Diethyl(ethoxymethylen)malonat

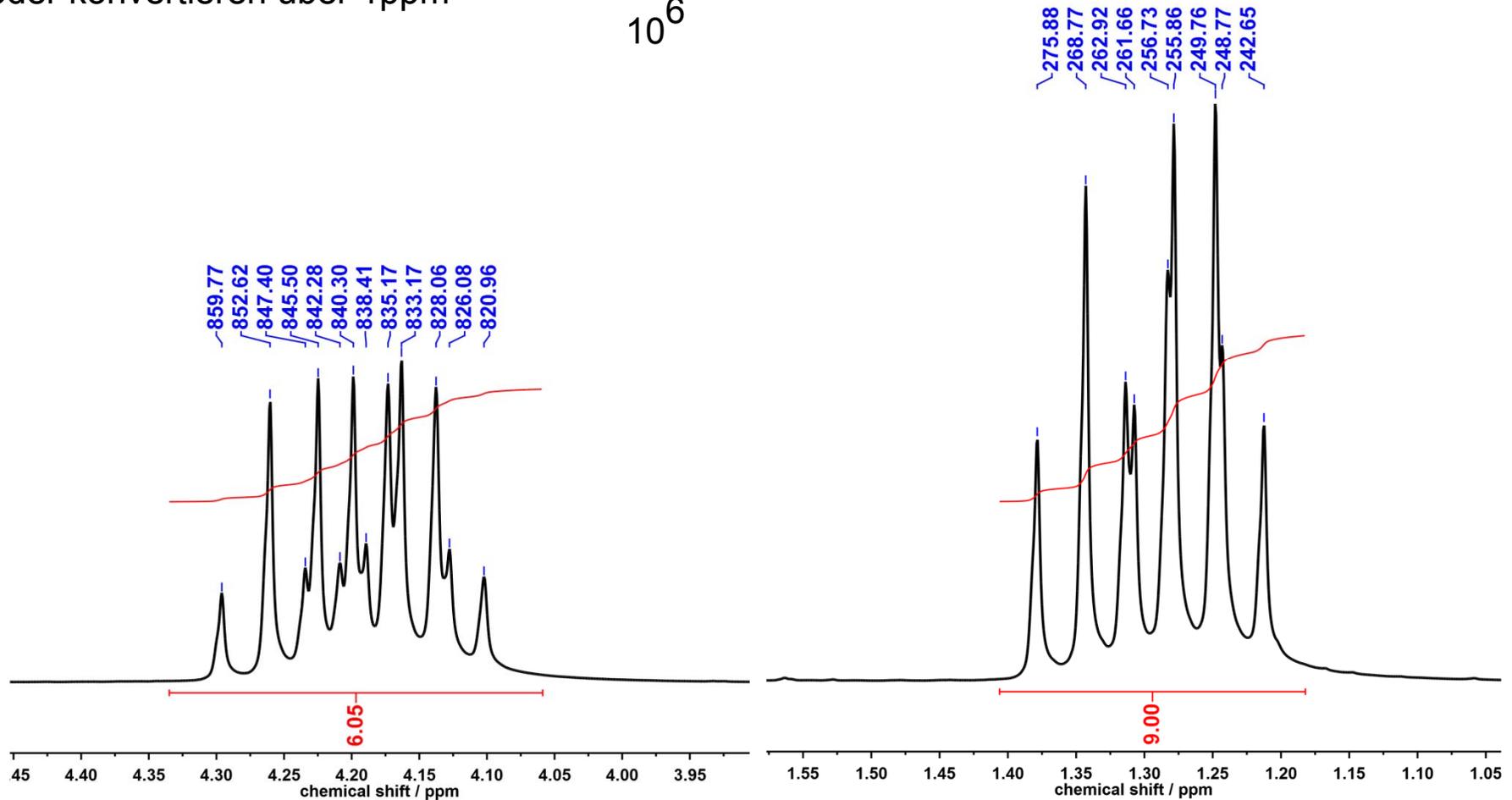
250 MHz in  $\text{CDCl}_3$



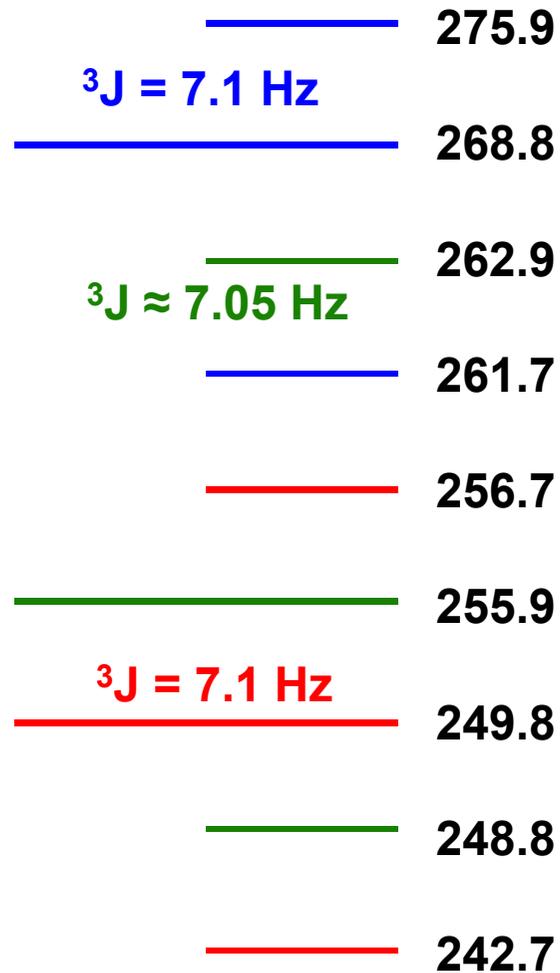
# <sup>1</sup>H-NMR von Diethyl(ethoxymethylen)malonat

Änderung der Anzeige der Peak-Positionen von  $\delta$  (ppm) nach  $\nu$  (Hz)

oder konvertieren über  $1\text{ ppm} = \frac{\text{Messfrequenz in Hz}}{10^6}$



# $^1\text{H-NMR}$ von Diethyl(ethoxymethylen)malonat



Aber das sind ja nur 6.9 Hz...

