

Strukturaufklärung in der Organischen Chemie I

Empfohlene Literatur

1. Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie
M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Thieme-Verlag, 9. Auflage, 2016, 90 €
Gute Einführung in Theorie und Praxis
2. Spektroskopie - Strukturaufklärung in der Organischen Chemie
J. B. Lambert, S. Gronert, H. F. Shurvell, D. A. Lightner
Pearson Verlag, 2. Auflage 2012, 80 €
Hervorragende Einführung in die gesamte Spektroskopie
3. Introduction to Spectroscopy
D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, J. L. Vyvyan, Thomson Verlag, 5. Aufl. 2015, 85 €
Hervorragende englische Einführung in die gesamte Spektroskopie
4. Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie
H. Freibolin, Wiley-VCH, 5. Auflage, 2013, 50 €
Gute Einführung in die NMR-Spektroskopie
5. ^{13}C -NMR-Spektroskopie
H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, Thieme-Verlag, 1984
sehr gutes Buch bzw. Nachschlagewerk zur Interpretation von ^{13}C -Spektren

6. NMR Spectroscopy
H. Günther, Wiley-VCH, 3. Auflage 2013, 78 €
Anspruchsvolles Buch zur NMR-Spektroskopie
7. Massenspektrometrie
H. Budzikiewicz, Wiley-VCH, 6. Auflage, 2012, 40 €
Sehr gute Einführung in die Massenspektrometrie
8. Interpretation von Massenspektren
F. W. McLafferty, Frantisek Turecek, Spektrum-Verlag, 2013, 30 €
Sehr gutes Buch zur Thematik
9. IR-Spektroskopie
H. Günzler, H.-U. Gremlich, Wiley-VCH, 4. Auflage, 2003, 44,90 €
umfassendes Buch zur IR-Spektroskopie

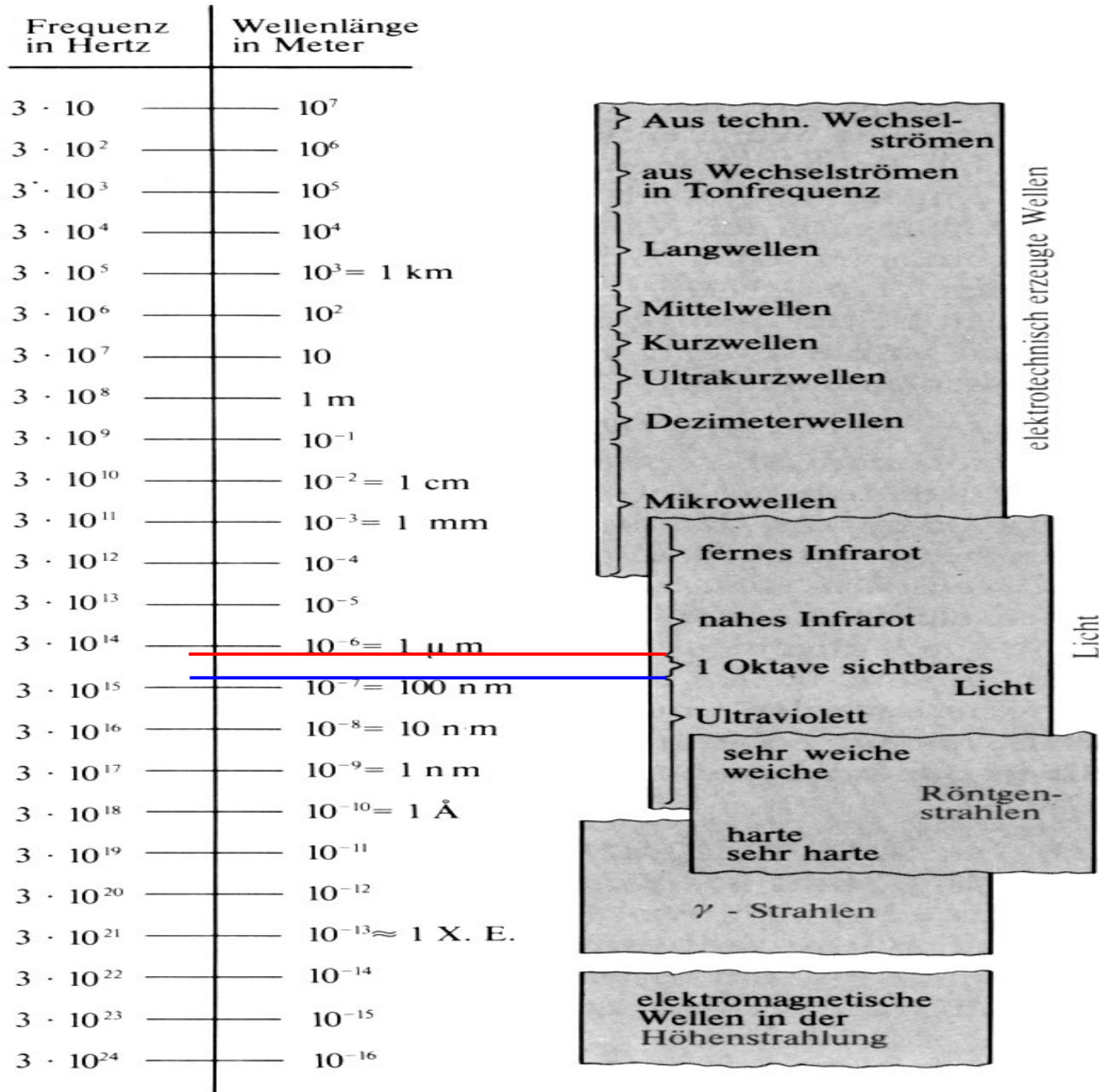
1. Übersicht über Spektroskopie

- Wechselwirkung von Strahlung und Materie = *Spektroskopie*
 - Grundlagen der Strukturermittlung von Organischen Verbindungen
 - NMR-Spektroskopie (wichtigste Methode, wird routinemäßig immer gemacht)
 - Infrarotspektroskopie (abnehmende Bedeutung)
 - UV-vis-Spektroskopie (nur für ausgedehnte π -Systeme)
-

- Messung/Registrierung von Molekülen/Molekülfragmenten = *Spektrometrie*
 - Massenspektrometrie (gehört auch zur Routineanalytik)
-

- Obwohl zwischen Spektroskopie und Spektrometrie unterschieden wird, werden auch alle *spektroskopischen* Messgeräte als *Spektrometer* bezeichnet.

Übersicht über das elektromagnetische Spektrum



2. NMR-Spektroskopie

- Wichtigste Methode zur Aufklärung der Struktur Organischer Verbindungen

2.1. Eigenschaften von nackten Kernen

Elektronen besitzen

- Ladung
- Masse
- Eigendrehimpuls

Kerne besitzen

- Ladung
- Masse
- Eigendrehimpuls

Eigendrehimpuls p eines Kerns wird durch die Spinquantenzahl I (kurz: Spin) beschrieben. Der Eigendrehimpuls ist eine vektorielle Größe.

$$p = \frac{h}{2\pi} \sqrt{I(I+1)}$$

h : Planck'sches Wirkungsquantum
 $h = 6,625 \cdot 10^{-34}$ Jsec

Kern	${}^1_1\text{H}$	${}^2_1\text{H}$	${}^{12}_6\text{C}$	${}^{13}_6\text{C}$	${}^{14}_7\text{N}$	${}^{16}_8\text{O}$	${}^{17}_8\text{O}$	${}^{19}_9\text{F}$	${}^{31}_{15}\text{P}$	${}^{35}_{17}\text{Cl}$
Spin	1/2	1	0	1/2	1	0	5/2	1/2	1/2	3/2
Masse	u	g	g	u	g	g	u	u	u	u
Ladung	u	u	g	g	u	g	g	u	u	u

- Aus der Tabelle sieht man: gg-Kerne haben $I = 0$
- gu, ug und uu-Kerne haben $I > 0$
- Allgemein:
$$I = \frac{1}{2} \cdot n \quad \text{mit } n \in N_0$$
- Qualitatives Bild: Kerne mit $I > 0$ drehen sich um ihre eigene Achse
- \Rightarrow Rotierende Ladung \Rightarrow Kern ist von einem Magnetfeld umgeben
- Ausserdem: Kerne mit $I > 0$ haben ein Quadrupolmoment = nicht kugelförmige Ladungsverteilung im Kern.

- Kerne mit $I > 0$ verhalten sich wie kleiner Magnet („Elementarmagnet“)
- Die Stärke von Magneten wird durch das sogenannte **magnetische Moment** μ beschrieben.
- Das magnetische Moment ist proportional zum Eigendrehimpuls

$$\mu \sim p \quad \Rightarrow \quad \frac{\mu}{p} = \text{const.} \quad \Leftrightarrow \quad \mu = \gamma \cdot p$$

- Die Proportionalitätskonstante γ heisst **gyromagnetisches Verhältnis** und ist eine Kerneigenschaft. D.h. jeder Kern hat ein anderes gyromagnetisches Verhältnis.
- Das Magnetische Moment ist wie der Eigendrehimpuls eine vektorielle Größe.
- Nur solche Kerne, die ein magnetisches Moment aufweisen, können in der NMR-Spektroskopie untersucht werden.
- Man spricht von NMR-aktiven Kernen.

Kernsorte	Spin	natürliche Häufigkeit	Gyromagnetisches Verhältnis γ in 1/Tsec	Relative Empfindlichkeit	Quadrupolmoment
^1_1H	1/2	98,5%	$26,7 \times 10^7$	1	0
^2_1H	1	1,5%	$4,1 \times 10^7$	0,01	$2,87 \times 10^{-31}$
$^{13}_6\text{C}$	1/2	1,1%	$6,7 \times 10^7$	10^{-5}	0
$^{14}_7\text{N}$	1	99,6%	$1,9 \times 10^7$	10^{-3}	$1,67 \times 10^{-30}$
$^{15}_7\text{N}$	1/2	0,4%	$-2,7 \times 10^7$	10^{-7}	0
$^{19}_9\text{F}$	1/2	100%	$25,2 \times 10^7$	0,8	0
$^{31}_{15}\text{P}$	1/2	100%	$10,8 \times 10^7$	0,07	0
$^{10}_5\text{B}$	3	20%	$2,9 \times 10^7$	0,02	$8,5 \times 10^{-30}$
$^{11}_5\text{B}$	3/2	80%	$8,6 \times 10^7$	0,16	$4,1 \times 10^{-30}$
$^{16}_8\text{O}$	0	99,97%	0	0	0
$^{17}_8\text{O}$	5/2	0,03%	$-3,6 \times 10^7$	0,04	$-2,6 \times 10^{-30}$
$^{29}_{14}\text{Si}$	1/2	5%	$-5,3 \times 10^7$	10^{-3}	0
$^{35}_{17}\text{Cl}$	3/2	75%	$2,6 \times 10^7$	0,49	$-8,29 \times 10^{-30}$
$^{35}_{17}\text{Cl}$	3/2	25%	$2,1 \times 10^7$	0,41	$-6,49 \times 10^{-30}$

2.2. Nackte Kerne im Magnetfeld - Anregung

2.2.1. Einstellungsmöglichkeiten von μ

- Die Magnetischen Momente der Kerne können sich in einem äusseren Magnetfeld mit der Flussdichte B_0 nur auf bestimmte Art anordnen. Diese Orientierungen werden durch die magnetische Quantenzahl m festgelegt.
- m kann Werte zwischen $+I$ und $-I$ annehmen.

$$+I, +I-1, +I-2, \dots, m, \dots, -I+2, -I+1, -I$$

- Es ergeben sich also $2I+1$ Einstellungsmöglichkeiten, die betraglich dasselbe μ aufweisen, aber unterschiedliche z -Komponenten des magnetischen Moments besitzen. z = Richtung des B_0 -Feldes.

$$\mu_z = \gamma \cdot p_z \quad p_z = \frac{h}{2\pi} \cdot m \quad \Rightarrow \quad \mu_z = \gamma \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot m$$

Einstellungsmöglichkeiten von μ im Magnetfeld

Beispiel: ${}^1_1\text{H}$ $I = 1/2$ $m = + 1/2$ und $-1/2$

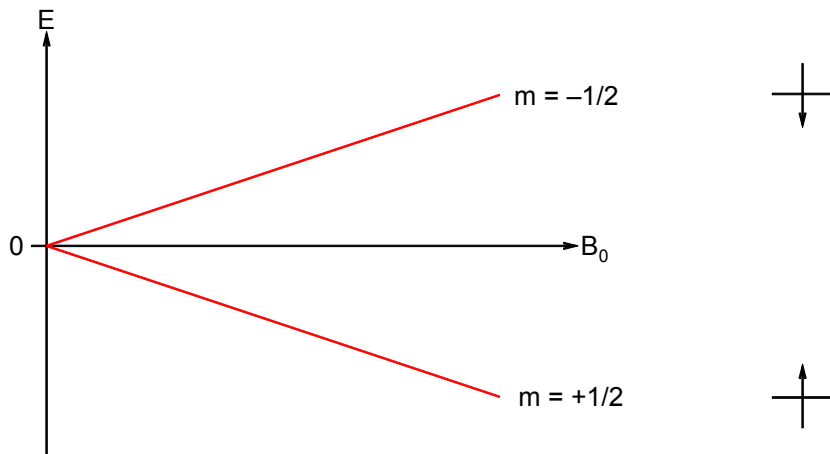
${}^2_1\text{H}$ $I = 1$ $m = +1, 0, -1$

2.2.1. Energieniveaus der Magnetischen Momente im Magnetfeld

- Jede Einstellungsmöglichkeit von μ im Magnetfeld entspricht einem bestimmten Energieinhalt (Energieniveau) des Kerns im Magnetfeld.

$$E = -\mu_z B_0 = -\gamma \frac{h}{2\pi} m B_0$$

- Ein Proton (${}^1_1\text{H}$) mit $I = 1/2$ und $m_1 = +1/2$ und $m_2 = -1/2$ kann also zwei verschiedene Energiezustände einnehmen (für das Proton gibt es zwei Energieniveaus).



- Für die Energiedifferenz zwischen zwei Energieniveaus E_1 und E_2 folgt dann:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = -\gamma \frac{h}{2\pi} m_2 B_0 + \gamma \frac{h}{2\pi} m_1 B_0 = \gamma \frac{h}{2\pi} B_0 (m_1 - m_2)$$

- Durch Zufuhr von Energie kann man Kerne aus einem Energieniveau in das nächsthöhere Energieniveau anregen. D. h. $\Delta m = m_1 - m_2 = 1$ (Auswahlregel für die NMR-Spektroskopie). Damit ergibt sich für ΔE

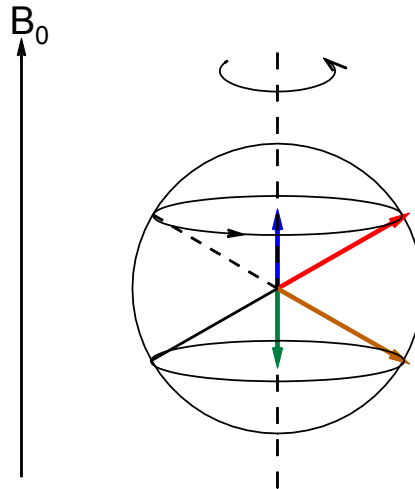
$$\Delta E = \gamma \frac{h}{2\pi} B_0$$

- Diese Energie wird durch Elektromagnetische Strahlung $h\nu$ zugeführt. Also:

$$\gamma \frac{h}{2\pi} B_0 = h\nu \quad \Leftrightarrow \quad \boxed{\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_0}$$

- Diese Gleichung wird als **Larmor-Gleichung** bezeichnet. Sie gibt die Bedingung für die Absorption von Energie an. Nur wenn elektromagnetische Strahlung mit der Frequenz ν eingestrahlt wird, können die Spins angeregt werden (Resonanzbedingung).

- Die Frequenz ν der eingestrahlten Strahlung ist im klassischen Bild gleich der Rotationsfrequenz der Kerne und der magnetischen Momente μ .



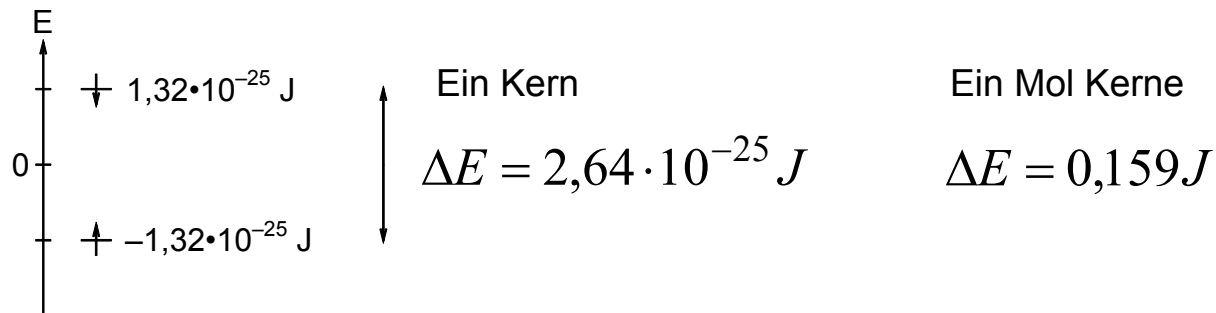
- Also führt μ eine Präzessionsbewegung (Kreiselbewegung) um die z-Achse (Richtung des B_0 -Feldes) durch, während μ_z auf der z-Achse rotiert.
- ν ist abhängig von der Kernsorte (repräsentiert durch γ).
- ν ist abhängig von der magnetischen Flussdichte B_0 .
- Erste kommerziell erhältliche NMR-Geräte hatten Permanentmagneten mit $B_0 = 1,41$ T. Nackte Protonen hätten in solchen Magneten eine Resonanzfrequenz von 60 MHz.
- Moderne NMR-Geräte haben Elektromagneten mit Flussdichten bis zu 23,53 T.

- Ausführliches Beispiel: Proton in einem Magnetfeld mit $B_0 = 9,41 \text{ T}$
- Energieniveaus:

$$E_1 = -26,7 \cdot 10^7 \cdot \frac{6,625 \cdot 10^{-34}}{2\pi} \cdot \left(\frac{1}{2}\right) \cdot 9,41 = -1,32 \cdot 10^{-25} \text{ J}$$

$$E_2 = -26,7 \cdot 10^7 \cdot \frac{6,625 \cdot 10^{-34}}{2\pi} \cdot \left(-\frac{1}{2}\right) \cdot 9,41 = 1,32 \cdot 10^{-25} \text{ J}$$

- Energieniveauschema:



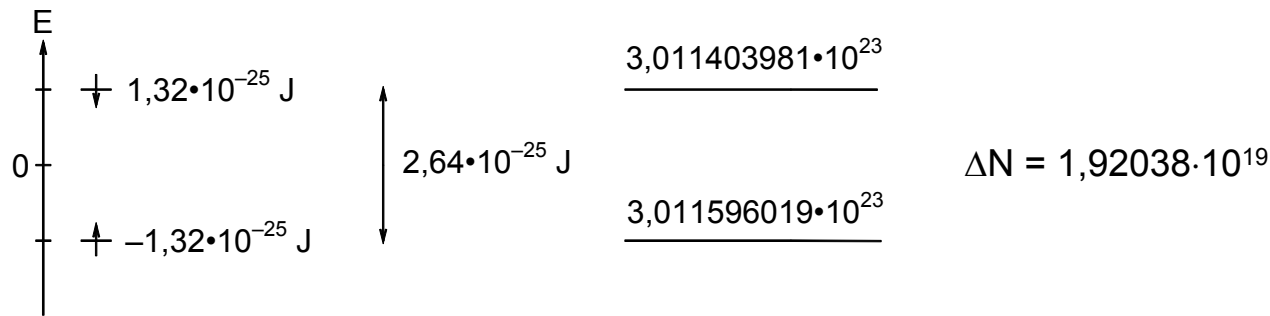
- Larmor-Frequenz:

$$\nu = \frac{26,7 \cdot 10^7}{2\pi} \cdot 9,41 = 400 \cdot 10^6 \text{ Hz} = 400 \text{ MHz}$$

- Wieviel Kerne tatsächlich Energie absorbieren können, hängt von den Besetzungszahlen der Energieniveaus ab. Diese Besetzungszahlen ergeben sich aus der sogenannten Boltzmann-Verteilung.

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\Delta E/kT} \quad k = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$$

- Bei Raumtemperatur ($T = 298 \text{ K}$) ergibt sich: $N_2/N_1 = 0,999936234$ (für $\Delta E = 2,64 \cdot 10^{-25} \text{ J}$). Für 1 Mol Kerne ergeben sich folgende Werte:



- Wenn die Hälfte dieser Kerne angeregt wird, dann erreicht man Gleichverteilung. Dies entspricht einer absorbierten Energie von $2,535 \cdot 10^{-6} \text{ J}$.
- Die absorbierte Energie wirkt sich direkt auf die Signalstärke aus, die man registrieren kann. Je größer die absorbierte Energie, um so intensiver das registrierte Signal.

2.3. Kerne in Molekülen im Magnetfeld – Chemische Verschiebung

- Kerne kommen in der Organischen Chemie nie nackt vor. Sie sind immer von Elektronen umgeben.
- Wenn wir Kerne in Molekülen im Magnetfeld untersuchen, dann befinden sich auch die Elektronen im Magnetfeld.
- Die Elektronen sind nicht in Ruhe, sondern bewegen sich um die Kerne, stellen also bewegte Ladung dar.
- Deshalb induzieren die gesamten Elektronen ein Magnetfeld B_{ind} , das nach der Lenz'schen Regel dem äußeren Magnetfeld B_0 entgegen gerichtet ist.
- Also liegt am Kernort ein Magnetfeld vor, das durch das Magnetfeld von der Elektronenhülle abgeschwächt wird.

$$B_{eff} = B_0 - B_{ind}$$

- Das induzierte Magnetfeld ist proportional zum äußeren Magnetfeld. Der Proportionalitätsfaktor σ heißt Abschirmungskonstante.

$$B_{ind} = \sigma \cdot B_0$$

- σ ist um so größer, je höher die Elektronendichte um den Kern herum ist.
- Für B_{eff} und ν gilt nun:

$$B_{eff} = B_0(1 - \sigma) \quad \text{und} \quad \boxed{\nu_{eff} = \frac{\gamma}{2\pi} (1 - \sigma) B_0}$$

- Nachdem die Elektronendichte in Molekülen um jeden Kern herum andere Werte besitzt, variiert auch σ und man kann für eine Kernsorte unterschiedliche Frequenzen registrieren.
- Beispiel: alle Protonen in Ethanol haben unterschiedliche Elektronendichte in ihren Elektronenhüllen, so dass alle Protonen unterschiedliche Resonanzfrequenzen aufweisen.

- ν_{eff} ist immer noch abhängig von B_0 . Das ist ein praktischer Nachteil. Jemand der ein NMR-Gerät mit einem starken Magneten hat, registriert für die Protonen in Ethanol höhere Frequenzen als jemand mit einem NMR-Gerät mit schwachem Magneten. D.h. die so erhaltenen Werte sind nicht vergleichbar.
- Wenn man aber ν_{eff} immer auf eine Standardfrequenz ν_{Ref} bezieht, die ebenfalls von B_0 abhängt, dann erhält man eine Größe, die von B_0 unabhängig ist. Diese Größe nennt man Chemische Verschiebung δ .

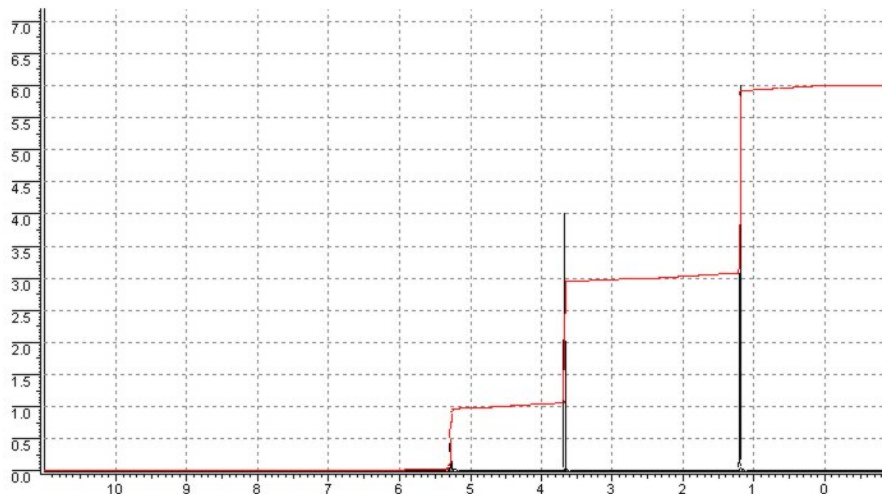
$$\delta = \frac{\nu_{\text{eff}} - \nu_{\text{Ref}}}{\nu_{\text{Ref}}}$$

- Als Referenz hat man früher Tetramethylsilan verwendet, heute verwendet man die Frequenzen von Lösungsmittelkernen oder die Gerätefrequenz.
- Als „Einheit“ für die chemische Verschiebung wählt man ppm, um handliche Zahlen zu bekommen. Dann liegen die chemischen Verschiebungen der häufigsten Protonen in organischen Molekülen zwischen -2ppm und $+15\text{ppm}$.

- Zwischen Elektronendichte um die untersuchten Kerne herum und chemischer Verschiebung existiert folgende Beziehung:



- Beispiel (vereinfacht): Ethanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ hat drei Sorten von Protonen. Geringste Elektronendichte hat OH , also auch größtes δ ; die nächst kleinere Elektronendichte liegt bei der CH_2 -Gruppe vor und die höchste Elektronendichte tritt bei CH_3 auf. Für Ethanol erkennt man deshalb 3 Signale im NMR-Spektrum.



$$\delta(\text{CH}_3) = 1,2 \text{ ppm}$$

$$\delta(\text{CH}_2) = 3,7 \text{ ppm}$$

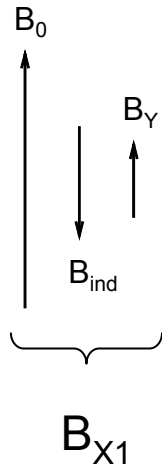
$$\delta(\text{OH}) = 5,3 \text{ ppm}$$

2.4. Kerne in Molekülen im Magnetfeld – Spin-Spin-Kopplung

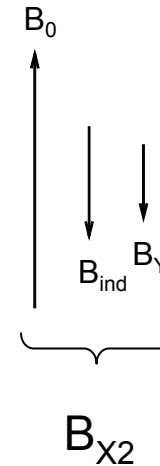
2.4.1. Erklärung mit Hilfe von Magnetfeldern

- Üblicherweise sind immer mehrere NMR-aktive Kerne in einem Molekül vorhanden.
- Weil sich jeder NMR-aktive Kern wie ein kleiner Elementarmagnet verhält, muss man am Ort eines beobachteten Kerns nicht nur das durch die Elektronenhülle induzierte Magnetfeld mitberücksichtigen, sondern auch die Magnetfelder, die durch die NMR-aktiven Nachbarkerne erzeugt werden.
- Beispiel: Molekül X-Y, $I_x = I_y = 1/2$. Der Kern X „spürt“ das äußere Magnetfeld B_0 , das durch die Elektronenhülle induzierte Magnetfeld B_{ind} und das Magnetfeld vom Nachbarkern Y.
- Das Magnetfeld vom Nachbarkern Y kann zwei Werte annehmen (für $m = +1/2$ und $m = -1/2$).
- Also müssen wir für das Magnetfeld am Kern X auch 2 Fälle unterscheiden.

$$B_{X1} = B_0 - B_{ind} + B_Y$$



$$B_{X2} = B_0 - B_{ind} - B_Y$$



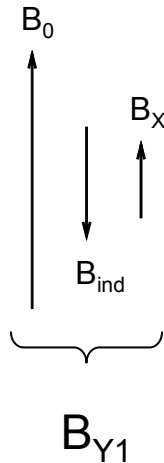
- Weil es Moleküle gibt, in denen der Kern X dem Magnetfeld B_{X1} ausgesetzt ist und solche, in denen der Kern X dem Magnetfeld B_{X2} ausgesetzt ist, gibt es für die Kernsorte X im Molekül X-Y auch zwei Resonanzfrequenzen ν_{X1} und ν_{X2} .

$$\nu_{X1} = \frac{\gamma_X}{2\pi} B_{X1}$$

$$\nu_{X2} = \frac{\gamma_X}{2\pi} B_{X2}$$

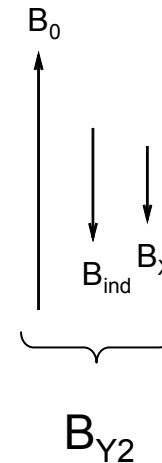
- Analog dazu findet man für den Kern Y auch zwei verschiedene Magnetfelder und damit auch zwei verschiedene Resonanzfrequenzen.

$$B_{Y1} = B_0 - B_{ind} + B_X$$



$$\nu_{Y1} = \frac{\gamma_Y}{2\pi} B_{Y1}$$

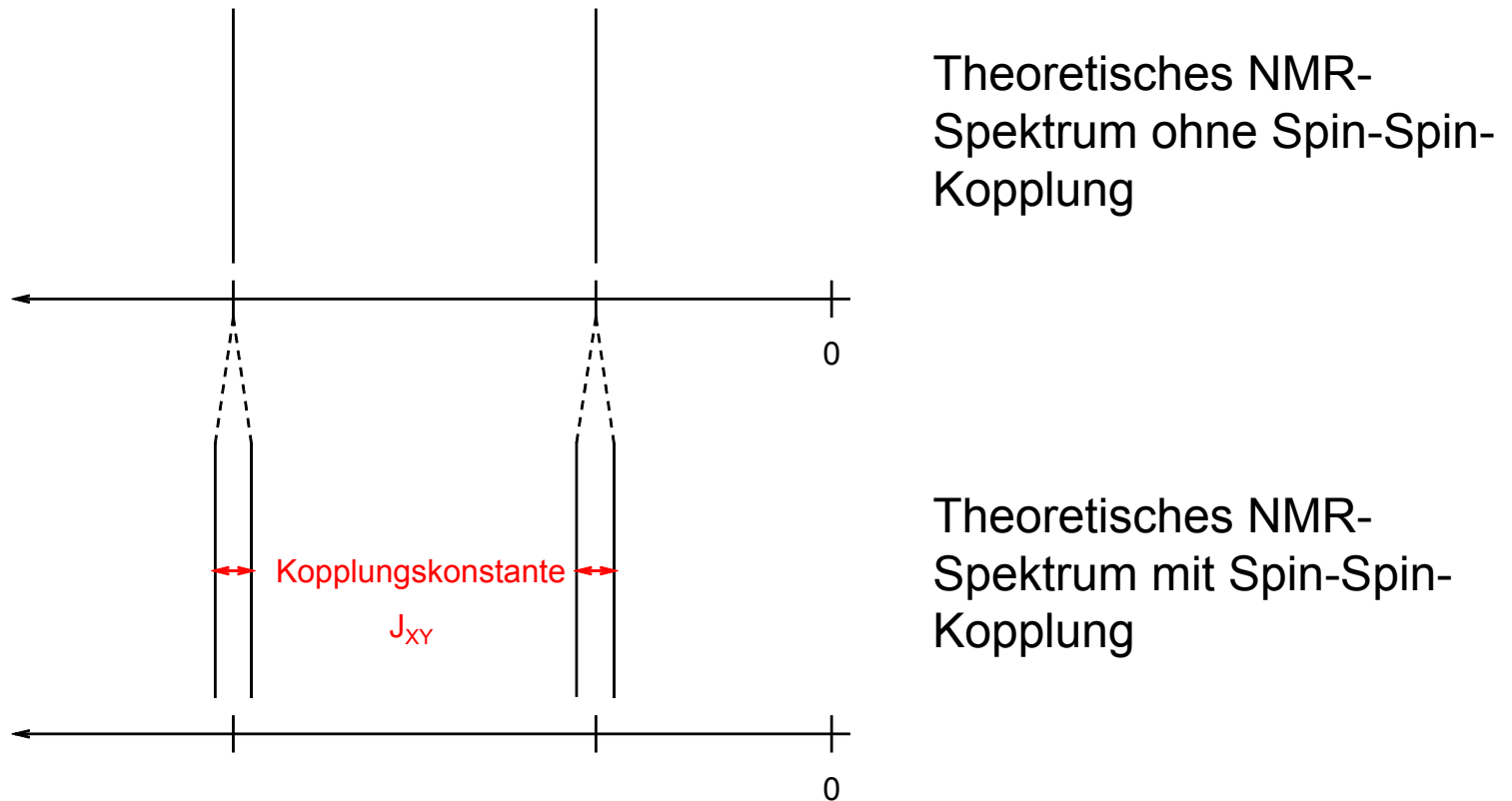
$$B_{Y2} = B_0 - B_{ind} - B_X$$



$$\nu_{Y2} = \frac{\gamma_Y}{2\pi} B_{Y2}$$

- Sowohl für X als auch für Y findet man 2 Linien. Grund: Wechselwirkung des Kerns X mit dem Kern Y.

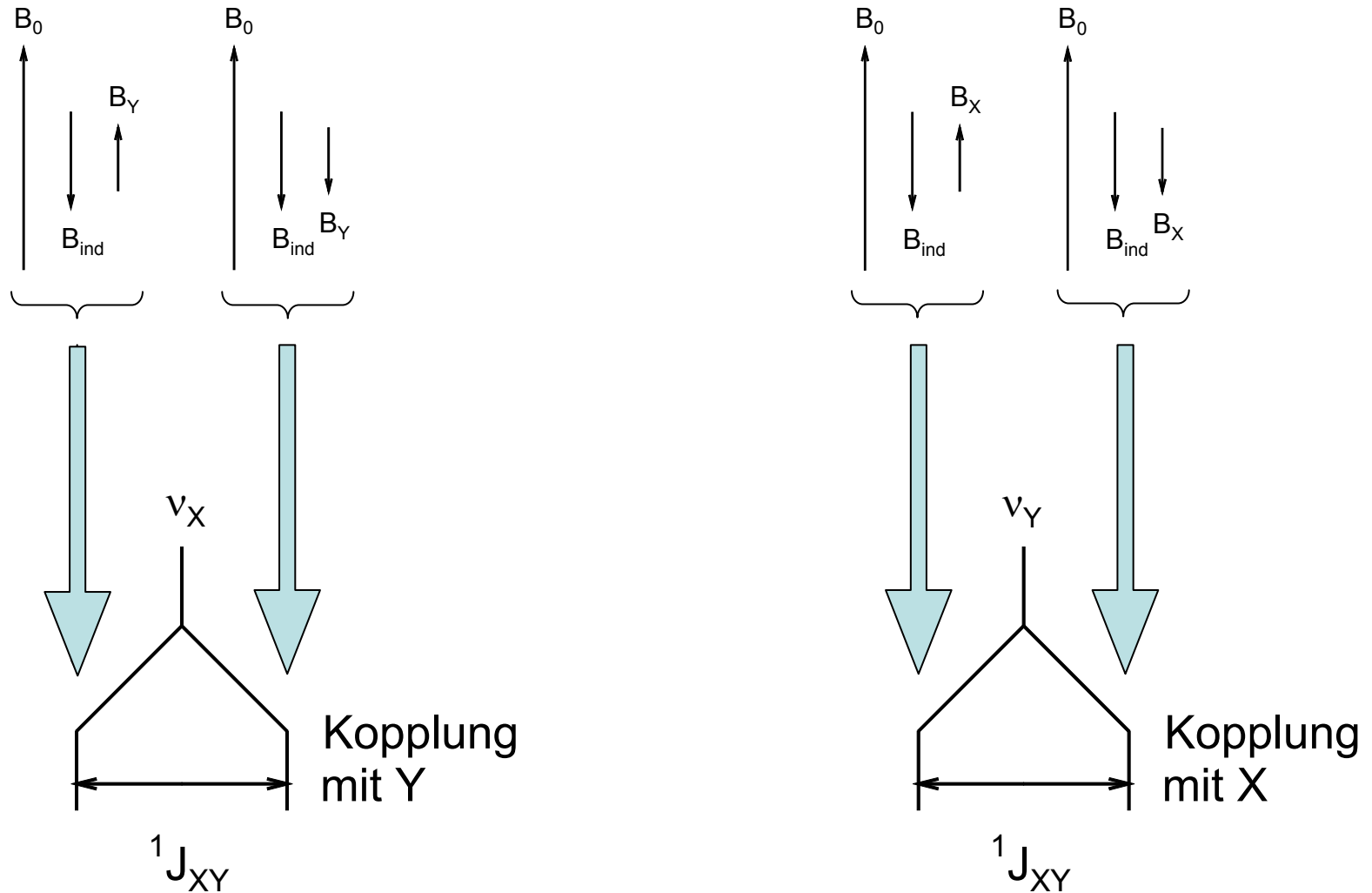
- Die Wechselwirkung zweier magnetisch aktiver Kerne bezeichnet man als Spin-Spin-Kopplung.



- Spin-Spin-Kopplung führt immer zu Linienaufspaltung. Den Abstand zwischen zwei Linien nennt man Kopplungskonstante ${}^nJ_{XY}$. n gibt die Zahl der Bindungen an, die zwischen den miteinander koppelnden Kernen liegen.

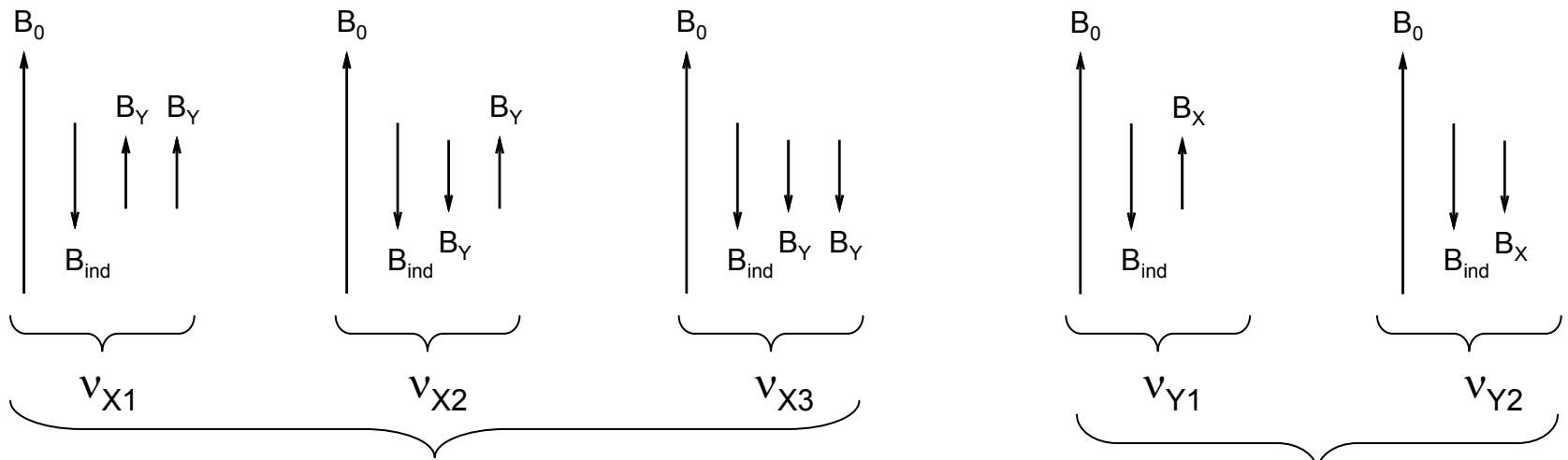
- Wichtig: Man gibt die Kopplungskonstante immer in Hz an, nicht in ppm.
- Die hier beschriebene Kopplung von Spins bezeichnet man als skalare oder indirekte Kopplung. Sie wird durch die zwischen den koppelnden Kernen liegende Bindungen vermittelt.
- Man kennt auch noch die sogenannte direkte oder dipolare Kopplung, die durch den Raum hinweg (ohne dazwischenliegende Bindungen) funktioniert. Diese ist aber wesentlich schwächer als die skalare Kopplung über Bindungen und wird nur bei speziellen NMR-Experimenten ausgenutzt.
- Je nach dem, wieviele Kerne miteinander koppeln, bekommt man durch die Spin-Spin-Kopplung eine Aufspaltung in 1, 2, 3, 4, usw. Linien. Man bezeichnet diese als Singulett (s), Dublett (d), Triplett (t), Quartett (quart) usw.
- Es können auch komplexe Aufspaltungsmuster auftreten, z.B. Dubletts von Triplets (dt) oder Dubletts von Dubletts von Dubletts (ddd) usw.

- Zwei miteinander koppelnde Kerne X-Y ($I_X = I_Y = 1/2$).



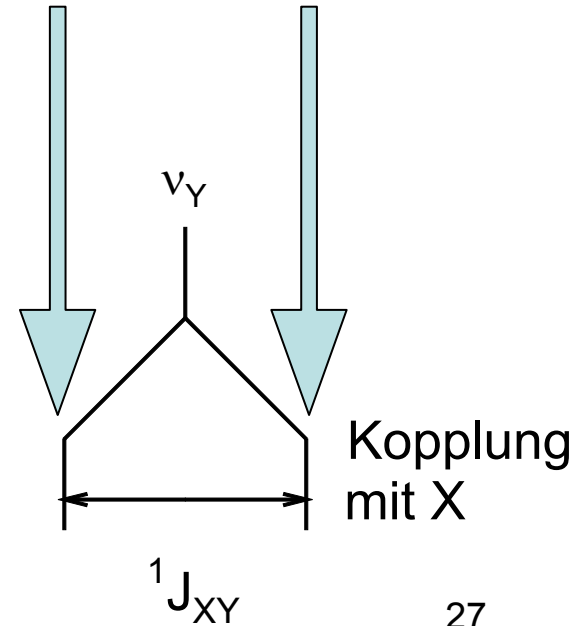
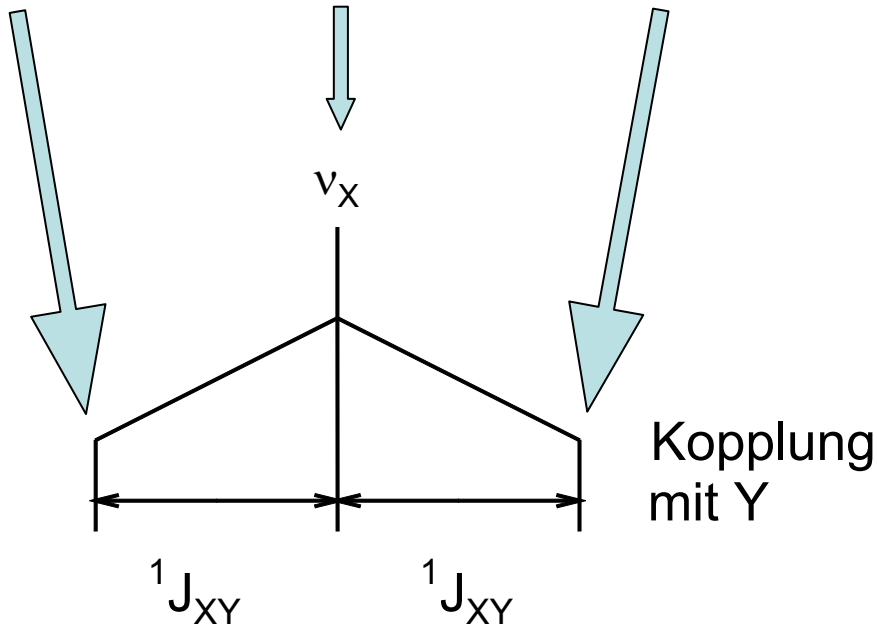
- Die Größe der Aufspaltung ist für X und für Y gleich groß (= Kopplungskonstante).

- Drei miteinander koppelnde Kerne XY_2 ($I_X = I_Y = 1/2$).



Triplet

Dublett

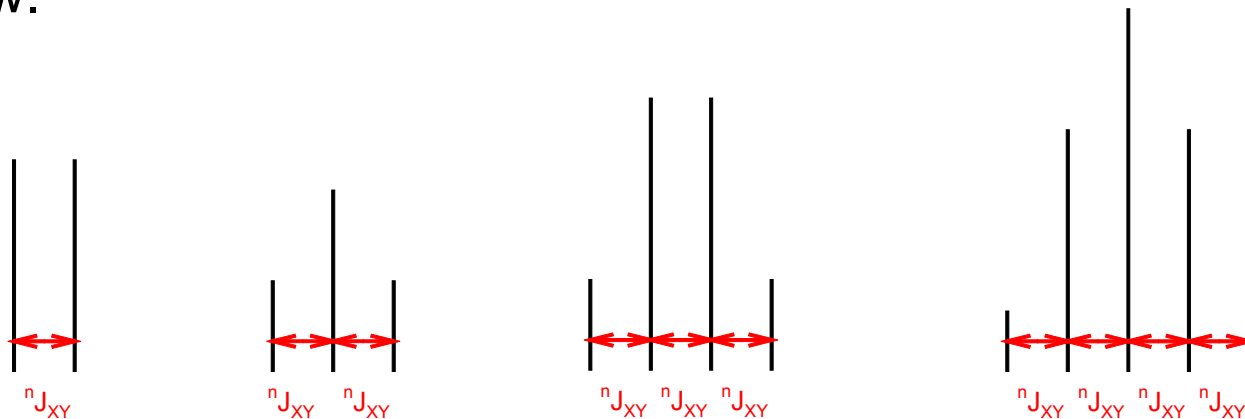


- Wenn X mit 1 Y koppelt, dann beobachtet man für X 2 Linien (ein Dublett)
- Wenn X mit 2 Y koppelt, dann beobachtet man für X 3 Linien (ein Triplet).
- Wenn X mit n Y koppelt, dann beobachtet man für X n+1 Linien (ein (n+1)tuplet). Wichtig: dies gilt nur für $I_Y=1/2$. Allgemein ergibt sich eine Aufspaltung in $2In+1$ Linien.
- Wenn m X mit n Y koppeln, dann findet man für X n+1 Linien und für Y m+1 Linien.
- **Wichtig:** Aus der **Zahl der Linien für einen Kern X** kann man auf die **Zahl der Nachbarkerne Y** schließen!
- M.a.W.: dem Signal eines Kerns X sieht man seine Umgebung an!
- Die Zahl der Kerne X ergibt sich aus der Integration des Signals von X; die Zahl der Kerne Y ergibt sich aus der Integration des Signals von Y.

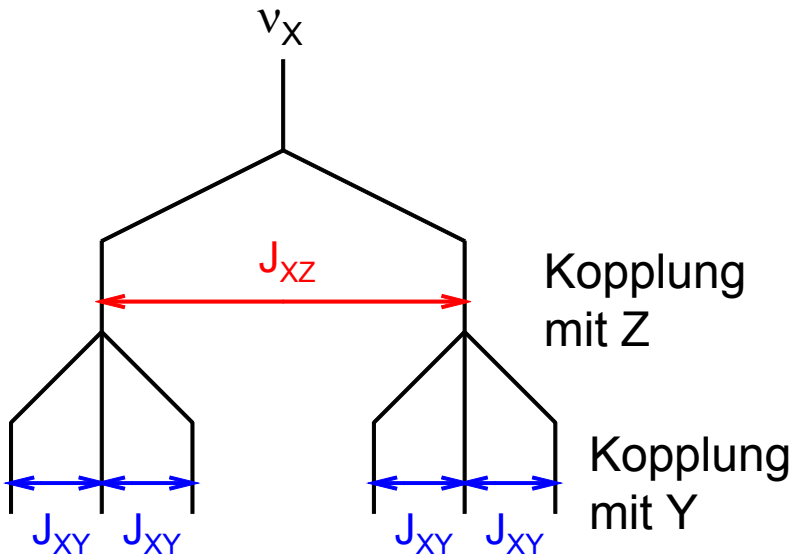
- Wenn ein Signal in $n+1$ Linien aufspaltet, dann zeigen die einzelnen Linien ganz bestimmte Intensitätsverhältnisse. Diese Intensitätsverhältnisse ergeben sich aus dem Pascalschen Dreieck.

1							Singulett
1	1						Dublett
1	2	1					Triplet
1	3	3	1				Quartett
1	4	6	4	1			Quintett
1	5	10	10	5	1		Sextett
1	6	15	20	15	6	1	Septett

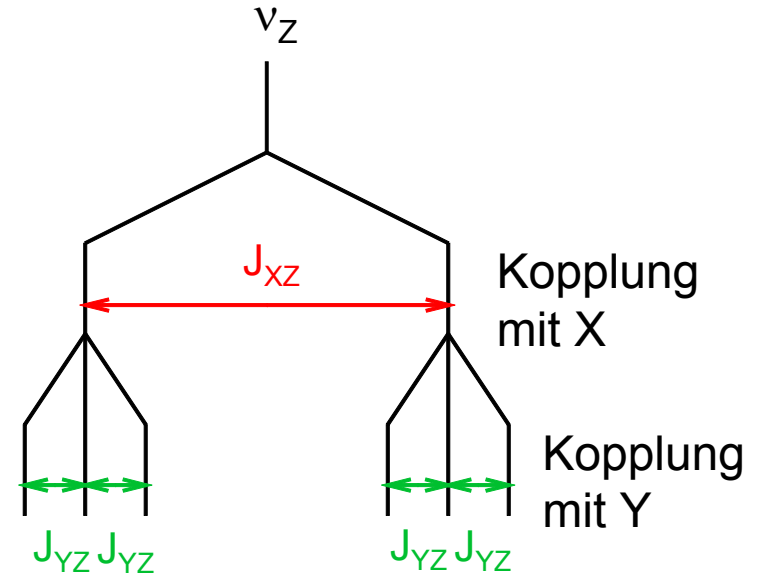
- Ein Dublett hat **immer** 2 gleich große Linien, bei einem Triplet verhalten sich die Linienintensitäten **immer** wie 1:2:1, bei einem Quartett verhalten sich die Linienintensitäten **immer** wie 1:3:3:1 usw.



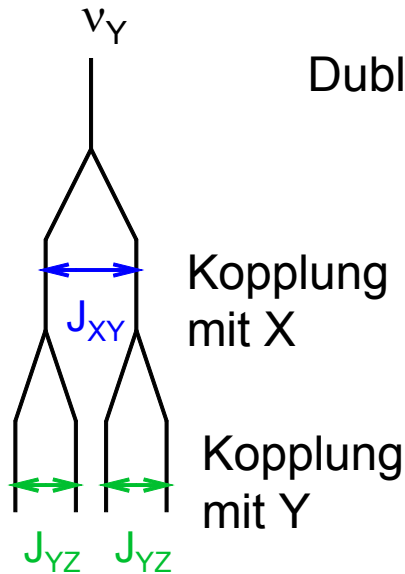
- Komplizierteres Beispiel: XY_2Z ($I_X = I_Y = I_Z = 1/2$).



Dublett von Triplets



Dublett von Triplets



Dublett von Dubletts

2.4.2. Erklärung mit Hilfe von Energieniveaus

- Für die Energieniveaus eines Systems von 2 Kernen X und Y mit den Spins $I_X = I_Y = 1/2$ im Magnetfeld liefert die Quantenmechanik folgende Beziehungen:

$$E_1 = -\frac{h}{2}(\nu_X + \nu_Y) + \frac{h}{4}J_{XY} \qquad E_2 = -\frac{h}{2}\sqrt{(\nu_X - \nu_Y)^2 + J_{XY}^2} - \frac{h}{4}J_{XY}$$

$$E_3 = +\frac{h}{2}\sqrt{(\nu_X - \nu_Y)^2 + J_{XY}^2} - \frac{h}{4}J_{XY} \qquad E_4 = +\frac{h}{2}(\nu_X + \nu_Y) + \frac{h}{4}J_{XY}$$

Damit lassen sich die Energieniveaus für verschiedene Fälle berechnen:

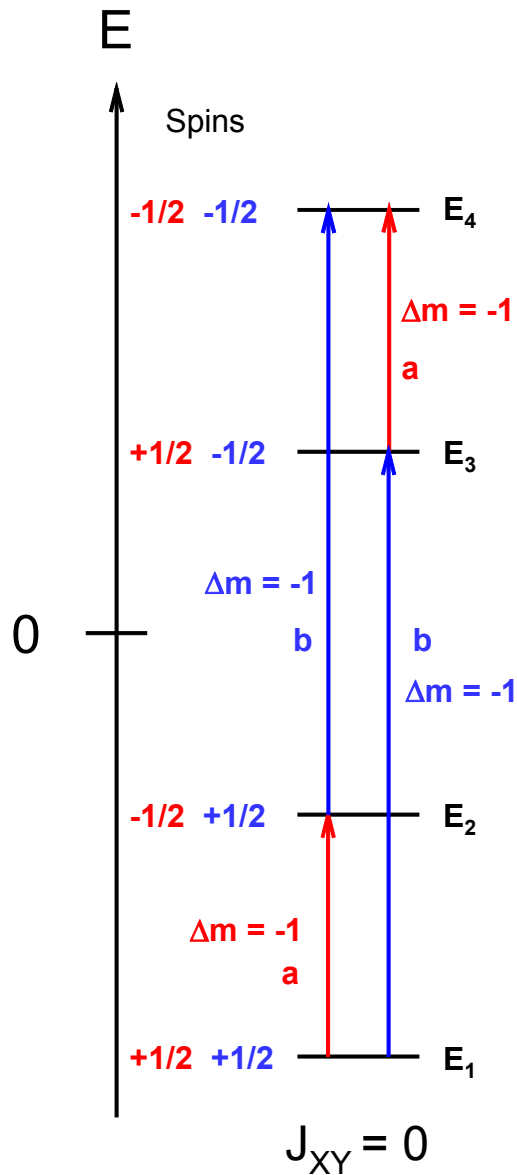
a) ohne Spin-Spin-Kopplung ($J_{XY} = 0$)

b) mit *schwacher* Spin-Spin-Kopplung ($J_{XY} \ll (\nu_X - \nu_Y)$); **Spektrum**

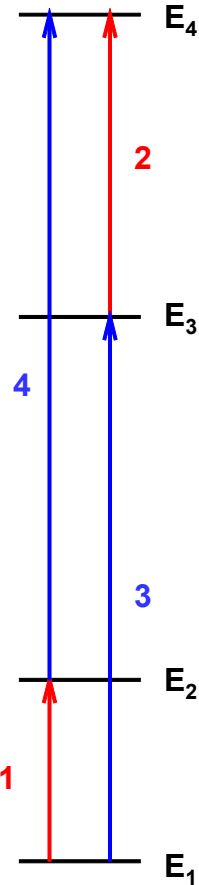
1. Ordnung und

c) mit *starker* Spin-Spin-Kopplung ($J_{XY} \approx (\nu_X - \nu_Y)$); **Spektrum 2.**

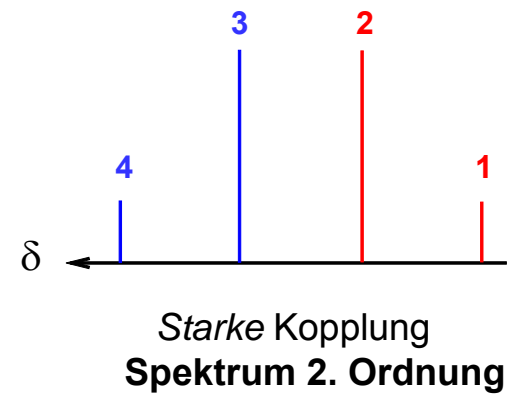
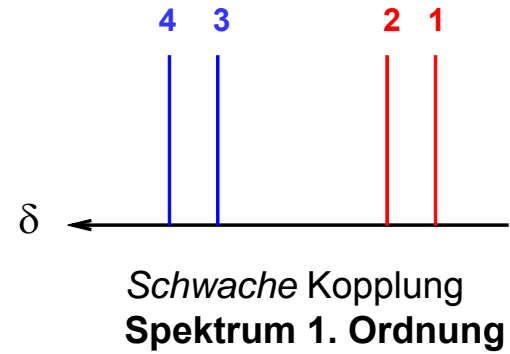
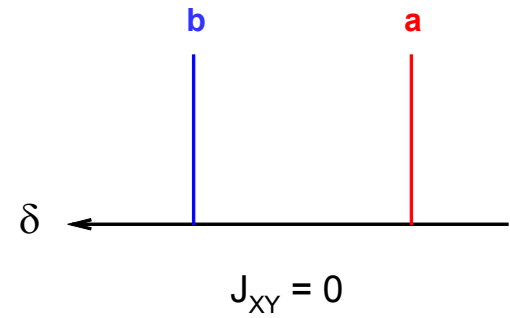
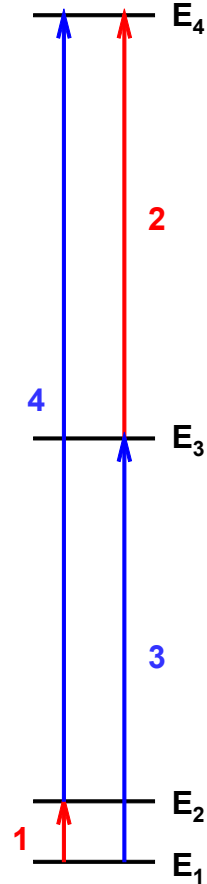
Ordnung



schwache
Kopplung
Spektrum
1. Ordnung



starke
Kopplung
Spektrum
2. Ordnung



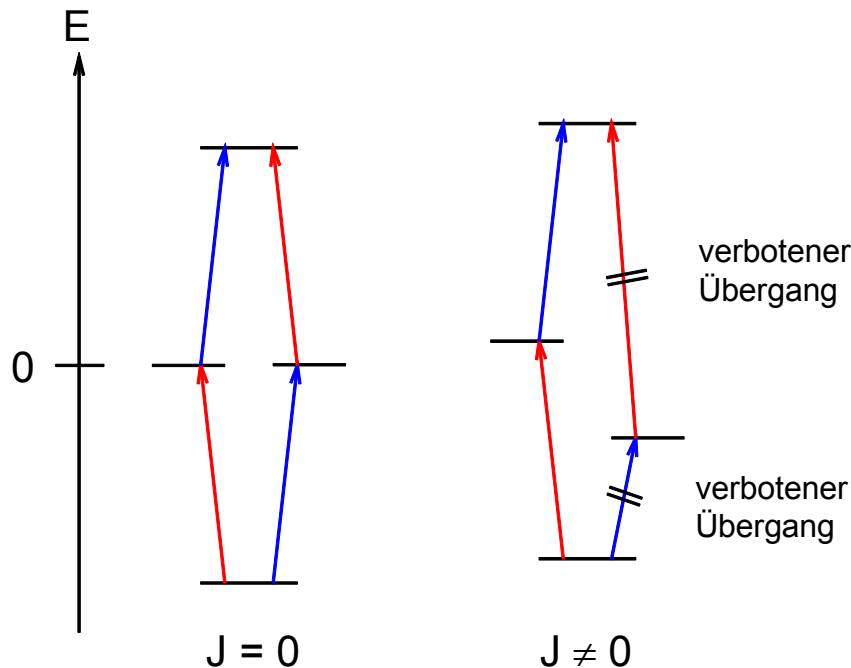
- Für 2 äquivalente Kerne X-X (z. B. wie in R-CH₂-R) ergeben sich folgende Verhältnisse:

$$E_1 = -h\nu_X + \frac{h}{4}J_{XX}$$

$$E_2 = -\frac{3h}{4}J_{XX}$$

$$E_3 = +\frac{h}{4}J_{XY}$$

$$E_4 = +h\nu_X + \frac{h}{4}J_{XY}$$



- Zwei äquivalente Kerne koppeln miteinander, allerdings führt diese Kopplung nicht zu einer Linienaufspaltung.
- Analog koppeln auch die 3 Hs einer Methylgruppe miteinander, ohne eine Linienaufspaltung zu zeigen.

2.4.3. Spektren 1. und 2. Ordnung

- Kerne, die schwach miteinander koppeln ($\Delta\nu > 10J_{XY}$), gehorchen den **Regeln 1. Ordnung**:
 - 1) Für ein Molekül $X_m Y_n$ mit $I_X = I_Y = 1/2$ spaltet das Signal für X in $n+1$ -Linien auf, das Signal für Y in $m+1$ Linien.
 - 2) Die Linienabstände in Hz entsprechen der Kopplungskonstanten $^k J_{XY}$.
 - 3) Die relativen Intensitäten innerhalb einer Gruppe von Linien ergeben sich aus dem Pascalschen Dreieck.
 - 4) $^k J_{XY}$ ist um so kleiner, je mehr Bindungen (k) zwischen X und Y liegen.
- Kerne, die stark miteinander koppeln ($\Delta\nu \leq 10J_{XY}$), ergeben kompliziertere Spektren (sogenannte Spektren 2. Ordnung), die nicht mehr nach den Regeln 1. Ordnung interpretiert werden dürfen. Solche Spektren müssen mit Hilfe quantenmechanischer Methoden ausgewertet werden.

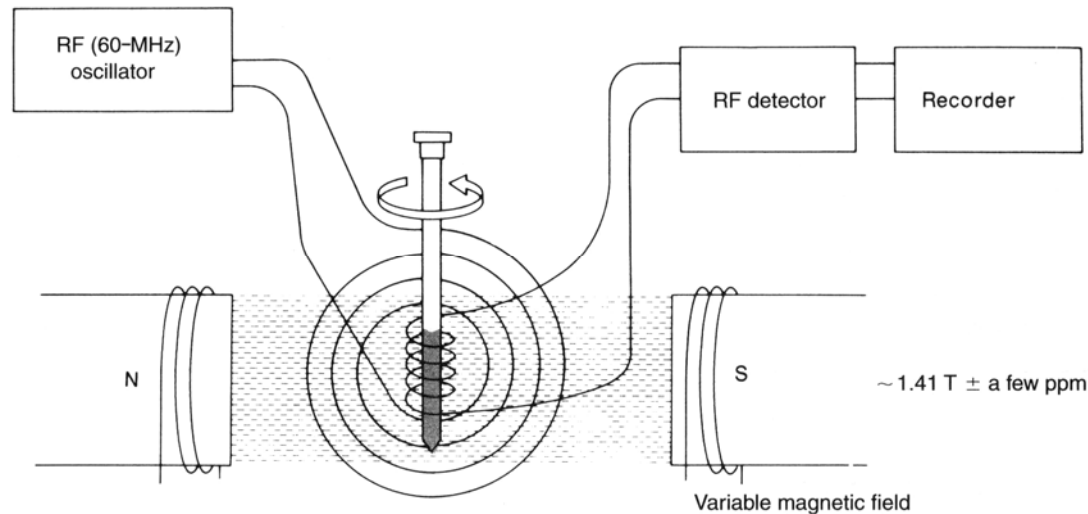
2.5. Kerne in Molekülen im Magnetfeld – Relaxation

- Bei der Anregung klappen die magnetischen Momente der Kerne um und beginnen, im Gleichtakt mit der Larmorfrequenz zu präzedieren. Dabei gehen sie von einem niedrigen in das nächsthöhere Energieniveau über.
- Der Anregungsprozess dauert Bruchteile von μsec .
- Nachdem die Kerne Energie absorbiert haben, geben sie diese langsam wieder ab und gehen dabei wieder in das Ausgangsenergieniveau über. Diesen Prozess nennt man Relaxation.
- Die Energieabgabe kann durch Stöße mit der Umgebung stattfinden: Spin-Gitter-Relaxation. Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1 liegen für organische Moleküle im Bereich von 1-60 sec.
- Die Energieabgabe kann auch durch Wechselwirkung mit anderen Spins erfolgen: Spin-Spin-Relaxation. Spin-Spin-Relaxationszeiten T_2 sind immer kleiner oder höchstens gleich₃₅ groß wie T_1 .

2.6. Die ersten NMR-Spektrometer – CW-Technik

2.6.1. Geräteaufbau

- Mit den ersten kommerziellen NMR-Spektrometern konnte man nur ^1H -NMR-Spektren messen.
- Sie hatten einen Permanentmagneten mit $B_0 = 1,41 \text{ T}$. Die Senderspule erzeugte Strahlung mit $\nu = 60 \text{ MHz}$. Mit einer Empfängerspule wurde die absorbierte Energie gemessen.

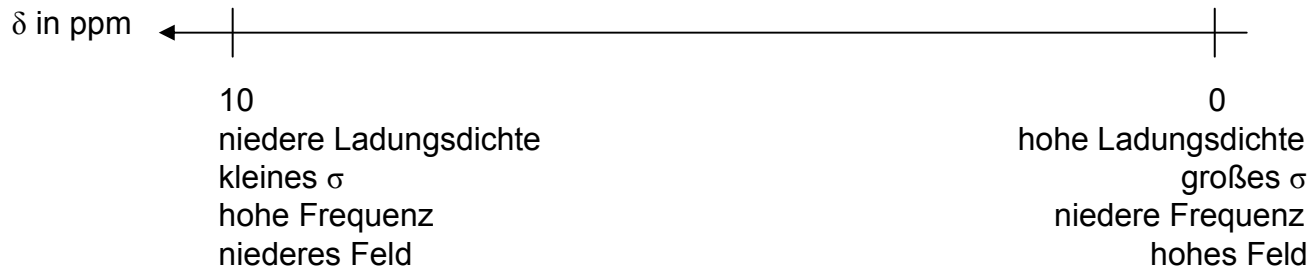


- Die Probe befindet sich in einem schmalen Röhrchen im Zentrum des Magneten und rotiert mit ca. 20 Hz, um die Homogenität des Magnetfeldes in der Probe zu verbessern.
- Zu Beginn der NMR-Spektroskopie: zu untersuchende Substanz wurde pur in das Röhrchen gefüllt (nur Flüssigkeiten).
- Substanzbedarf: 1/2 bis 1 g
- Später: Substanz wurde als Lösung eingefüllt (jetzt konnten auch Feststoffe untersucht werden).
- Substanzbedarf: 200 mg
- Als Lösungsmittel wurde anfänglich nur CCl_4 verwendet, später dann deuterierte Lösungsmittel: CDCl_3 , CD_3COCD_3 (Aceton- d_6), CD_3SOCD_3 (DMSO- d_6), C_6D_6 (Benzol- d_6), CD_3OD Methanol- d_4 , D_2O .
- Selten: $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$ (THF- d_8) und andere deuterierte Lösungsmittel.
- Als Referenzsubstanz wurde TMS zugesetzt.

- Beim **Frequency-Sweep-Verfahren** wurde die Magnetische Flussdichte konstant gehalten und die Frequenz der eingestrahlten Strahlung variiert.
- Im Resonanzfall wird Energie absorbiert (Umklappen der magnetischen Momente). Dabei ändert sich die makroskopische Magnetisierung $\vec{M} = \sum \vec{\mu}_i$ der Probe, was durch die Empfängerspule registriert wird. Nach elektronischer Verstärkung wird auf einem Schreiber ein Absorptionssignal ausgegeben.
- Auf diese Weise wird das gesamte Spektrum (der gesamte Frequenzbereich) „durchfahren“. Dauer: 10-30 min.
- Beim **Field-Sweep-Verfahren** wird die Frequenz der Strahlung konstant gehalten und die magnetische Flussdichte des Permanentmagneten durch Spulen, die ein zusätzliches Magnetfeld erzeugen, variiert.
- Im Resonanzfall wird auch hier die sich ändernde Magnetisierung der Probe durch die Empfängerspulen registriert.
- Weil bei beiden Verfahren eine Größe (ν bzw. B_0) kontinuierlich verändert wird, spricht man von CW-Technik (continuous wave)₃₈

- Geringe Empfindlichkeit, lange Messdauer.
- Verbesserung: Aufnahme mehrerer Spektren derselben Substanz hintereinander und addieren der einzelnen Spektren (vor allem bei geringer Substanzmenge).
- Addition mehrerer Spektren bewirkt Verstärkung der Signale und Verringerung des elektronischen Rauschens (Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses)
- Nachteil: deutlich längere Messzeit
- Um das Signal-Rausch-Verhältnis um den Faktor 10 zu verbessern, musste man 100 Spektren aufnehmen und addieren. Bei einer Messzeit von 10 min. pro Spektrum beträgt die Gesamtmesszeit 1000 min. = 16 h 40 min.
- Allgemein: Das Signal-Rausch-Verhältnis ist proportional zur Wurzel aus der Zahl der aufgenommenen Spektren.

$$\frac{S}{N} \sim \sqrt{n} \quad n = \text{Zahl der addierten Spektren}$$



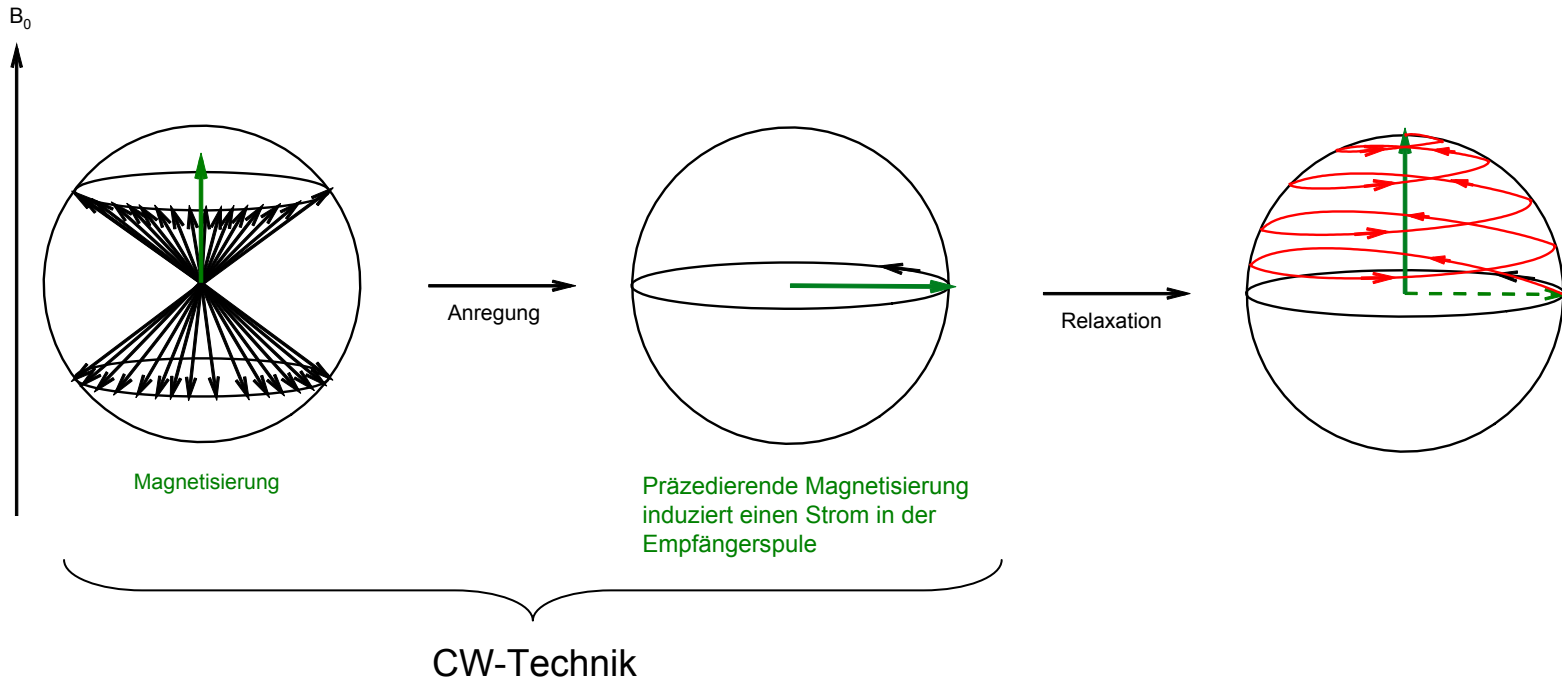
- Wenn Signale bei großen δ -Werten auftreten, sagt man auch:
das Signal kommt bei hoher Frequenz
das Signal kommt bei niederem Feld
- Wenn Signale bei kleinen δ -Werten auftreten, sagt man auch:
das Signal kommt bei niederer Frequenz
das Signal kommt bei hohem Feld
- Dieser Sprachgebrauch kommt noch von der CW-Technik her, obwohl die CW-Technik heute nicht mehr angewendet wird.

2.6.2. Was spielt sich makroskopisch bei der Anregung und Relaxation ab?

- Wenn man eine Probe eines organischen (diamagnetischen) Moleküls in ein starkes Magnetfeld bringt, dann richten sich die Magnetischen Momente aller Kerne aus. Makroskopisch wird die Probe magnetisiert, weil alle magnetischen Momente gleichgerichtet sind. Für die Makroskopische Magnetisierung \vec{M} ergibt sich:

$$\vec{M} = \sum \vec{\mu}_i$$

- Bei der Anregung klappt der Magnetisierungsvektor von der z-Richtung in die x,y-Ebene und präzediert dort mit der Larmorfrequenz.
- Der präzedierende Magnetisierungsvektor induziert in der Empfängerspule einen Wechselstrom mit der Larmorfrequenz.
- Dieser Wechselstrom wird bei der CW-Technik registriert und verstärkt und auf einem x,y-Schreiber als Signal ausgegeben.

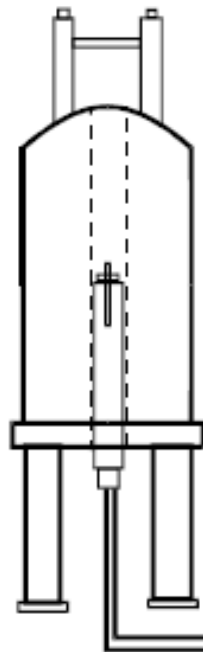


- Nach der Anregung bewegt sich der Vektor der makroskopischen Magnetisierung auf einer Schneckenlinie wieder in die Ausgangslage vor der Anregung zurück (in die Richtung des äusseren Magnetfeldes).
- Dabei nimmt der in der Empfängerspule induzierte Strom kontinuierlich ab (die Stromstärke wird kleiner, die Rotationsfrequenz bleibt erhalten!). Dies wird bei der CW-Technik jedoch nicht gemessen.

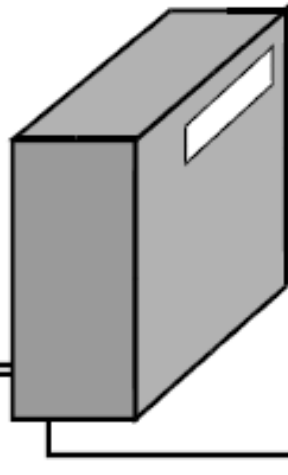
2.7. Moderne NMR-Spektrometer – PFT-Technick

- Moderne NMR-Spektrometer besitzen supraleitende Elektromagneten, die mit flüssigem Helium auf 4 K ($-269\text{ }^{\circ}\text{C}$) gekühlt werden. Dadurch lassen sich magnetische Flussdichten bis zu 23,5 T erzeugen. Gerätefrequenz für Protonen bis 1000 MHz (1 GHz).

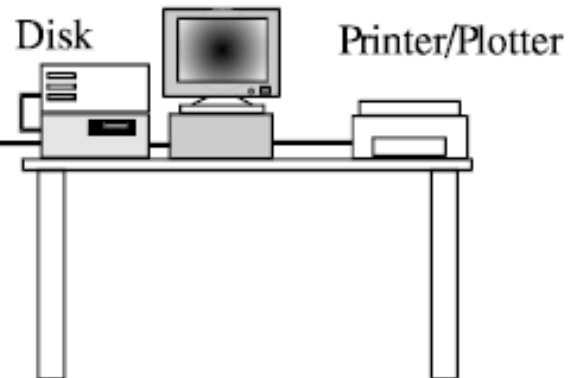
Kryomagnet
mit Probenkopf etc.



Elektronik
(Verstärker etc.)



on-line-Rechner



- Die in solchen Geräten seit etwa 1990 verwendete Messtechnik basiert auf der Heisenbergschen Unschärferelation.

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{2\pi} \quad \text{mit} \quad \Delta p = m \cdot \Delta v = m \cdot \frac{\Delta x}{\Delta t} \quad \text{folgt:}$$

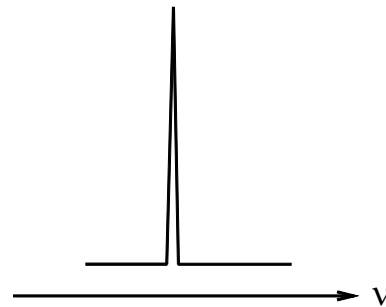
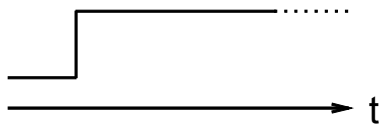
$$m \cdot \frac{(\Delta x)^2}{\Delta t} \geq \frac{h}{2\pi} \quad \text{bzw. nach teilen durch } \Delta t:$$

$$m \cdot \left(\frac{\Delta x}{\Delta t} \right)^2 \geq \frac{h}{2\pi} \cdot \frac{1}{\Delta t} \quad \Leftrightarrow \quad \Delta E \geq \frac{h}{2\pi} \cdot \frac{1}{\Delta t}$$

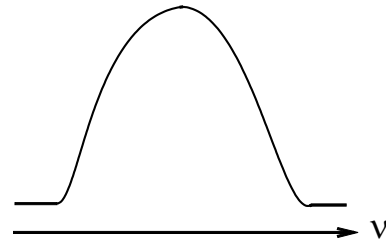
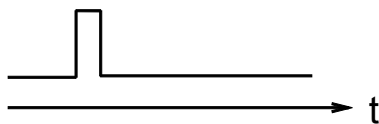
Mit $\Delta E = h\Delta \nu$ folgt:

$$\Delta \nu \geq \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{1}{\Delta t} \quad \Leftrightarrow \quad \Delta \nu \cdot \Delta t \geq \frac{1}{2\pi}$$

- Was bedeutet diese Beziehung in der Praxis?
- Wenn man Strahlung sehr lang (kontinuierlich, $\Delta t = \infty$) erzeugt, dann kann man die Frequenz exakt festlegen ($\Delta \nu = 0$).
- Wenn man die Strahlung nur kurzfristig erzeugt ($\Delta t \approx \mu\text{sec}$), dann besitzt die Strahlung eine Frequenzunschärfe ($\Delta \nu \approx 10000 \text{ Hz}$).
- Mit einem kurzen Strahlungspuls erzeugt man ein Frequenzband!



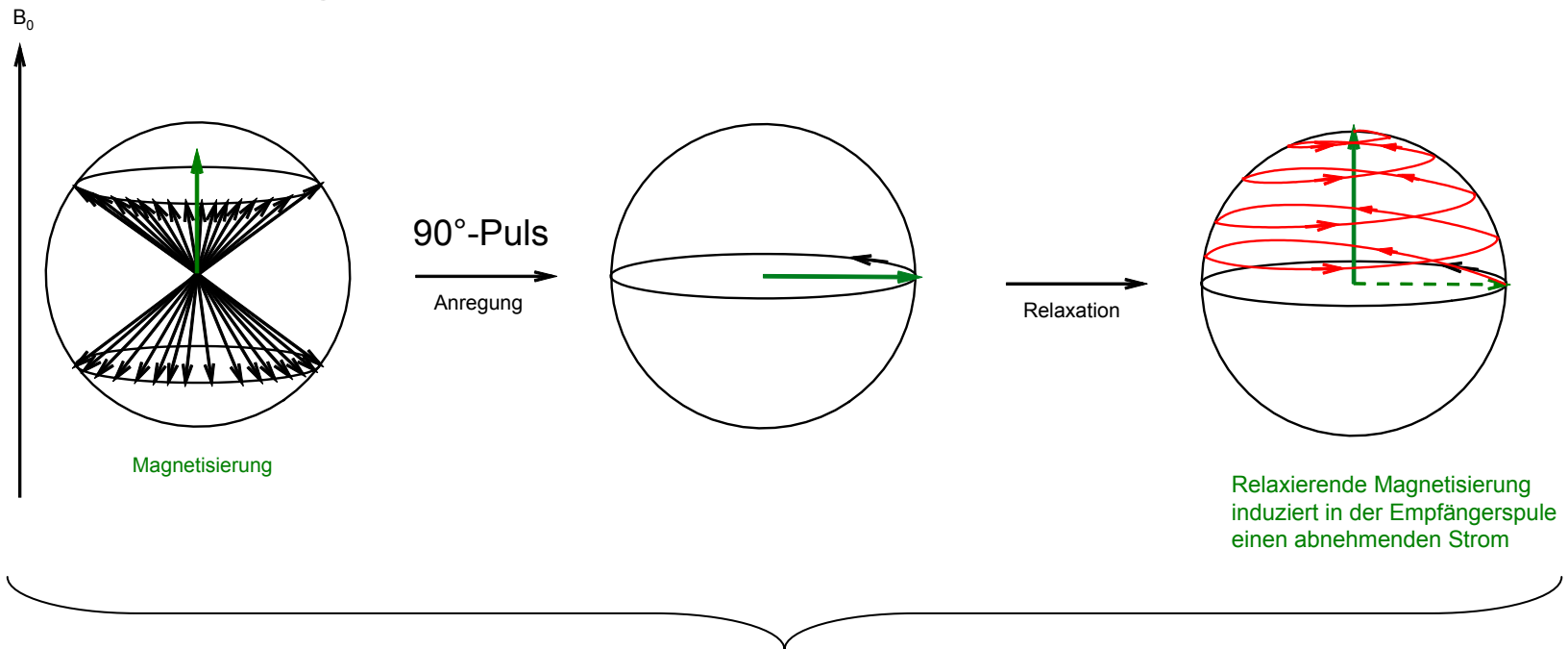
scharfe Frequenz



Frequenzband

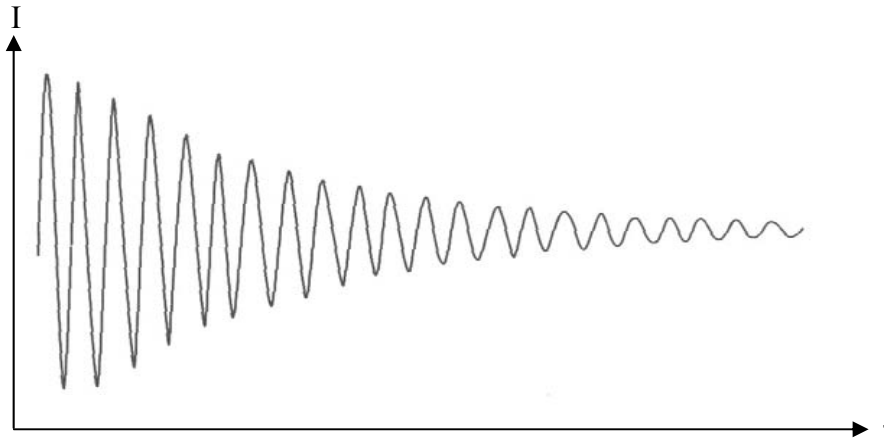
- Wenn man beim Frequenzgenerator die passende Einschaltdauer wählt (einige μsec), dann kann man also ein Frequenzband erzeugen, das *alle* Frequenzen gleichzeitig enthält, die man zum Anregen aller Kerne in einem Molekül braucht.
- Vorteil: man muss nicht mehr mühsam den gesamten Frequenzbereich durchfahren wie bei der CW-Technik, man kann jetzt alle Kerne innerhalb von wenigen μsec anregen.
- Beispiel: Bei einem 600 MHz-Gerät entspricht ein Spektrum von 0-10 ppm einem Frequenzbereich von 6000 Hz. Ein Strahlungspuls von 10 μsec Dauer erzeugt ein Frequenzband, das ca. 16000 Hz umfasst. Damit kann man dann alle Kerne von 0-10 ppm gleichzeitig anregen.
- Um ein Spektrum aufzunehmen, benötigt man jetzt nur noch ca. 1-60 sec. (= Pulsdauer + Relaxationszeit).
- Man kann jetzt innerhalb weniger Minuten sehr viele Spektren aufnehmen und addieren \Rightarrow Gewinn an Empfindlichkeit
- Beispiel: ein Routine- ^1H -NMR-Spektrum dauert ca. 1 min. Dabei wurden 16 einzelne Spektren aufgenommen und addiert.

- Wenn man alle Kerne gleichzeitig anregt, dann muss man auch alle Kerne gleichzeitig detektieren (also alle verschiedenen Resonanzfrequenzen gleichzeitig!) \Rightarrow Problem!
- Lösung: Man registriert nicht wie in der CW-Technik den kurz nach der Anregung induzierten Strom in der Empfängerspule, sondern man registriert den abnehmenden Strom in der Empfängerspule während der Relaxation.



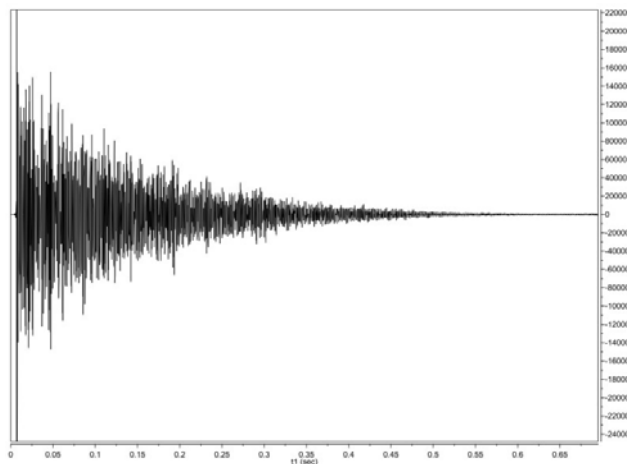
PFT-Technik

- Den gemessenen abnehmenden Strom bezeichnet man als Free Induction Decay FID.



FID für einen Kern mit einer Resonanzfrequenz ν .

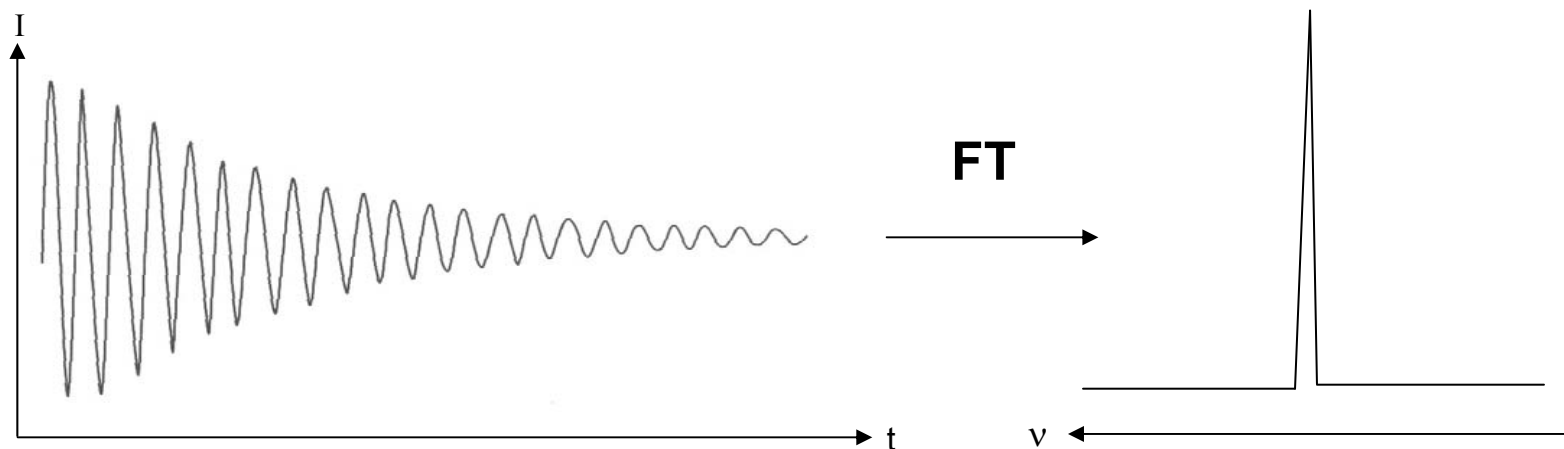
- Bei mehreren unterschiedlichen Kernen mit unterschiedlichen Resonanzfrequenzen ν_i erhält man als FID die Überlagerung der einzelnen induzierten Ströme.



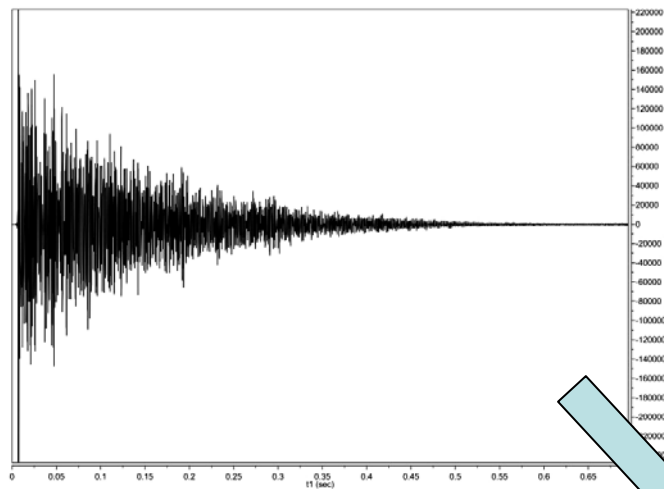
FID für mehrere Kerne mit mehreren Resonanzfrequenzen ν_i .

- Ein FID enthält alle Resonanzfrequenzen aller angeregten Kerne von der Probe.
- Allerdings sind die abnehmenden Ströme in Abhängigkeit von der Zeit aufgezeichnet. Spektrum in der Zeitdomäne.
- Um aus einer Größe $f(x)$ eine Größe $F(1/x)$ zu erhalten, stellt die Mathematik die sogenannte Fourier-Transformation bereit.

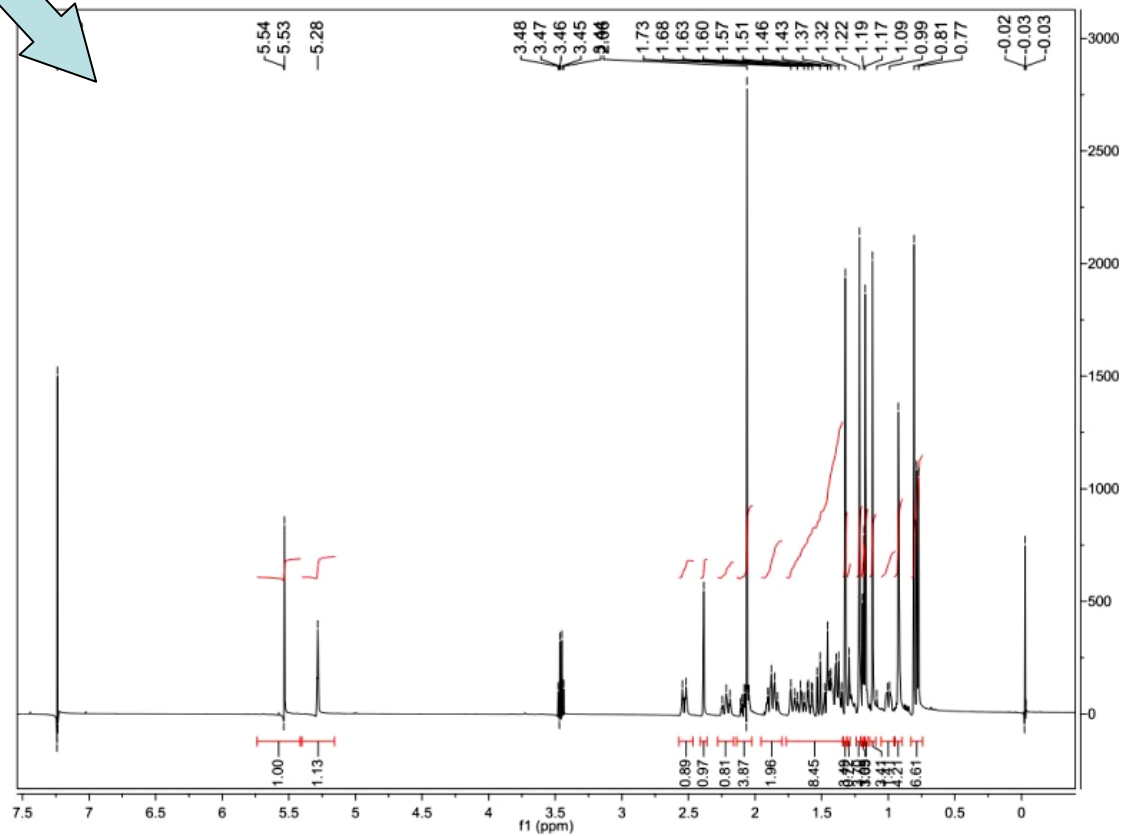
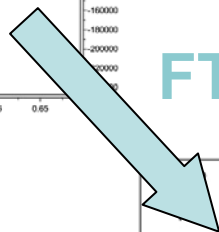
Fourier-Transformation: $f(t) \rightarrow F(1/t) = F(\nu)$



- Eine Fourier-Transformation wird heute ganz einfach per Mausklick mit dem Computer durchgeführt.



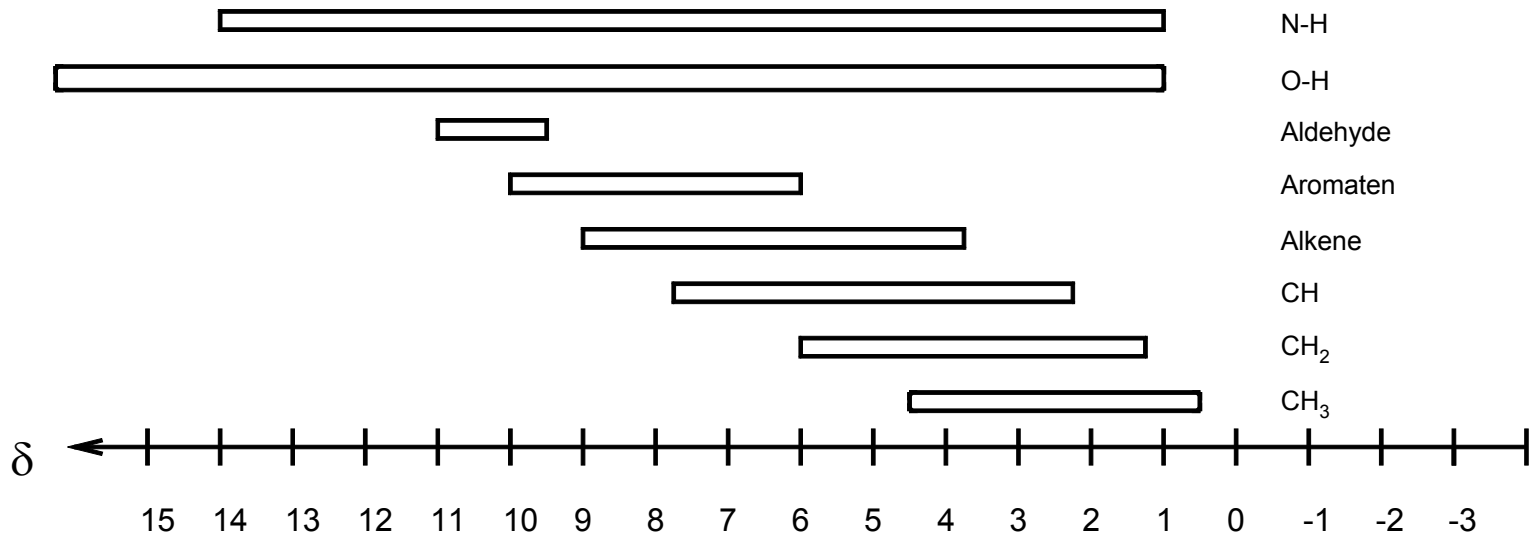
FT



3. ^1H -NMR-Spektroskopie

3.1. Übersicht über chemische Verschiebungen von Protonen in organischen Verbindungen

- Chemische Verschiebungen liegen zwischen -4 ppm und $+16$ ppm.

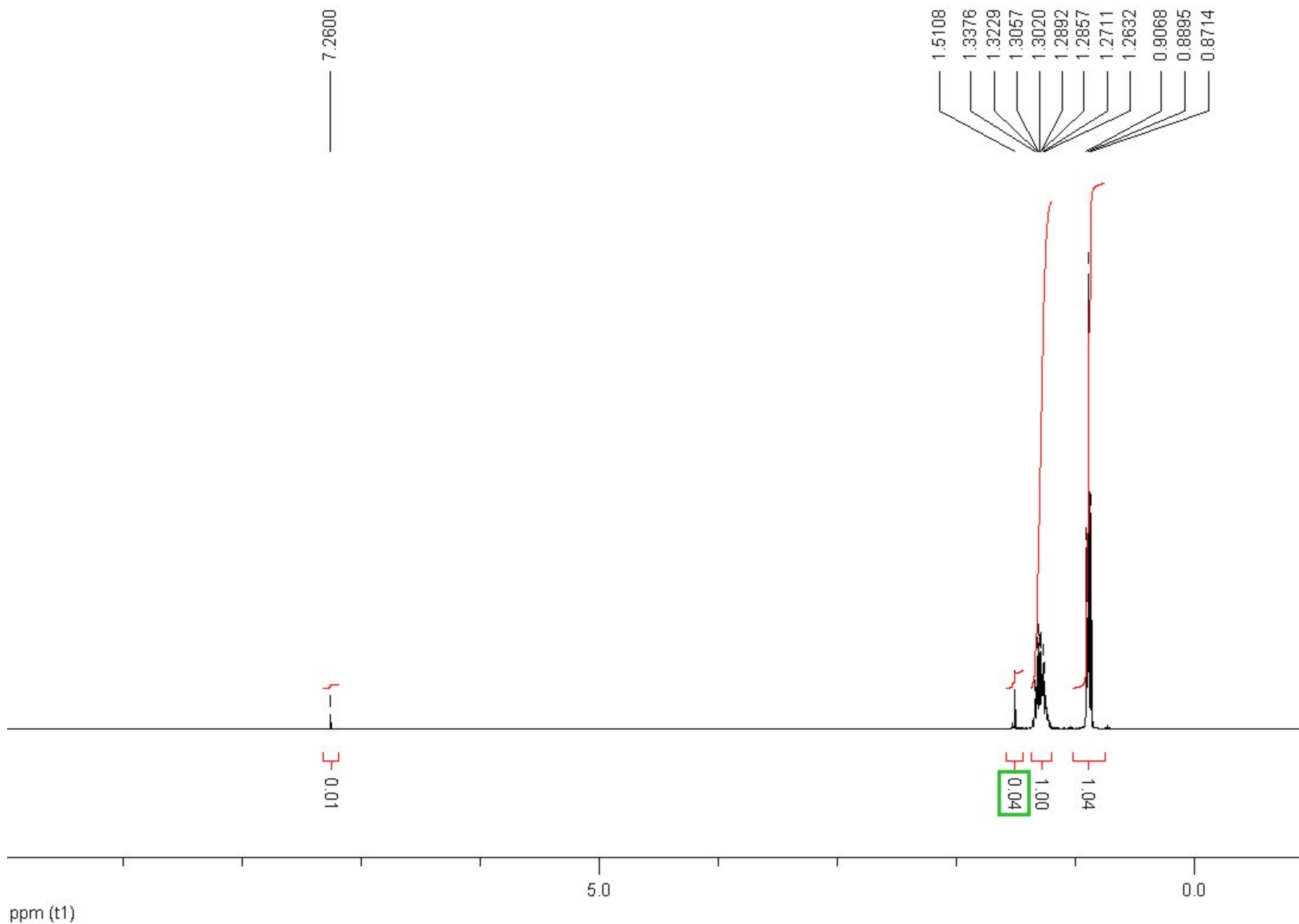


3.2. Alkane

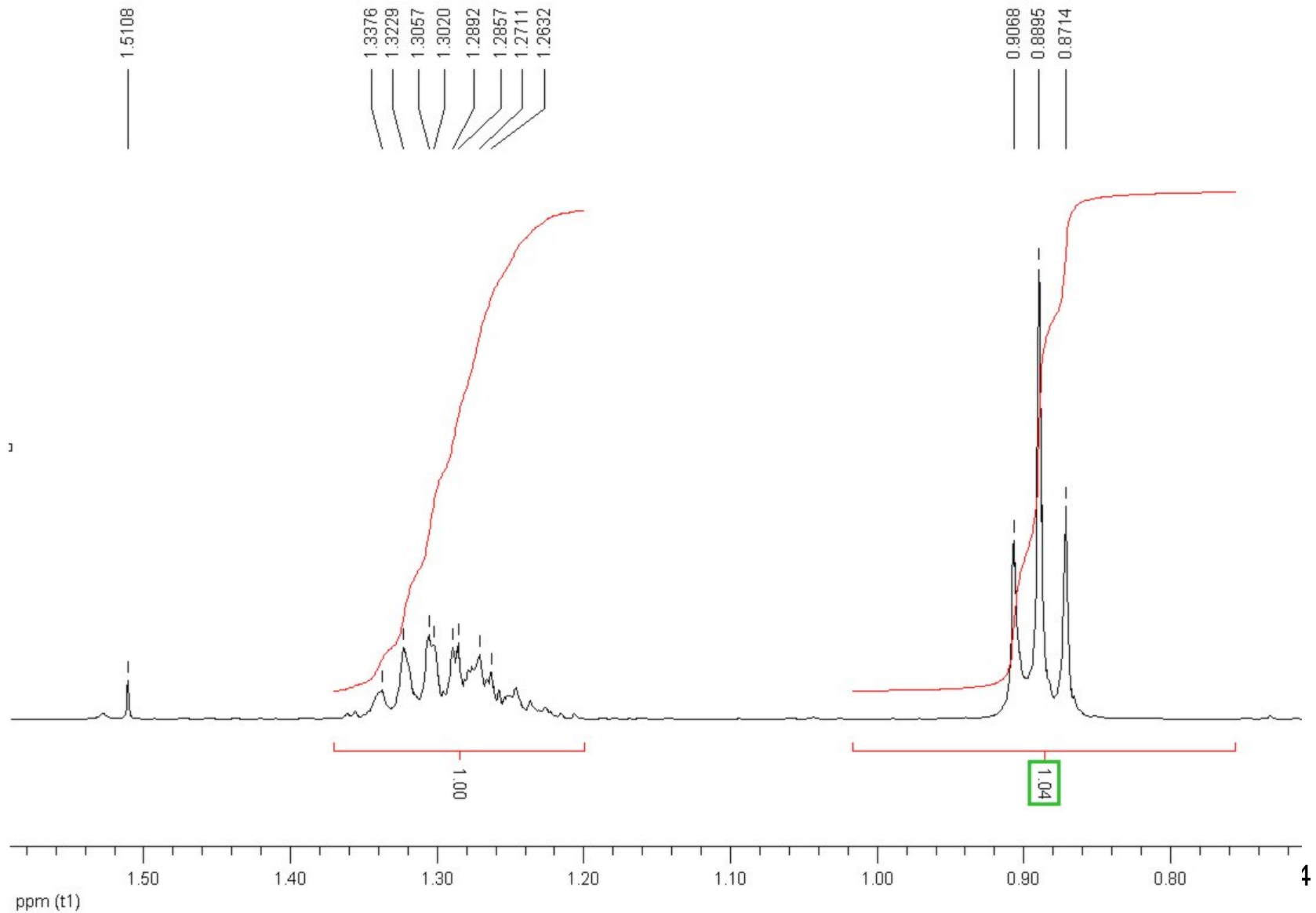
3.2.1. Chemische Verschiebung

- Alkane zeigen engen Bereich für chemische Verschiebung. Üblicherweise liegen die Signale von CH_3 , CH_2 und CH bei unterschiedlichen Werten.
- CH_3 -Gruppen liegen im ^1H -Spektrum zwischen 0,6 ppm und 1,3 ppm. Integration liefert 3 oder Vielfache davon. Die Aufspaltung gehorcht meist den Regeln 1. Ordnung.
- CH_2 -Gruppen liegen zwischen 1,2 ppm und 1,4 ppm. Integration liefert 2 oder Vielfache davon.
Vorsicht! Oft Überlagerungen! \Rightarrow Gebirge!
- CH -Gruppen liegen zwischen 1,4 ppm und 1,7 ppm. Integration ergibt 1 oder Vielfache davon.
Vorsicht! Überlagerungen! \Rightarrow Gebirge!

- Beispiel: n-Pentan in CDCl_3 bei 400 MHz.



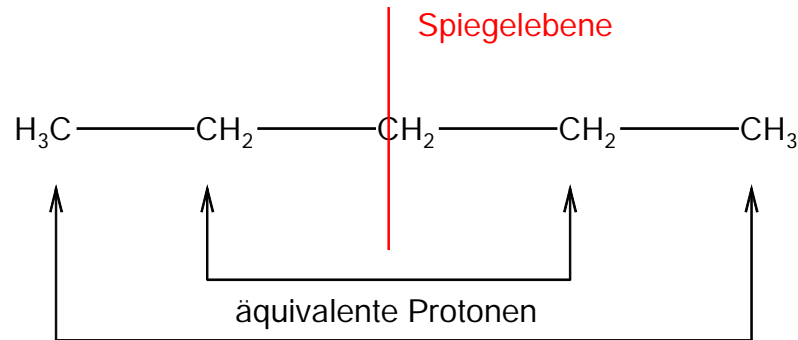
- Beispiel: n-Pentan in CDCl_3 bei 400 MHz. Vergrößerung



- Im abgebildeten Spektrum erkennt man zwei Signalgruppen.
- Bei definierten Aufspaltungsmustern (s, d, tr, quart, dd, dtr, ddd usw.) gibt man immer das Zentrum des Multipletts an.
- Bei undefinierten Multipletts („Gebirge“, m) gibt man Anfang und Ende des Multipletts an.
- Im abgebildeten Spektrum: 0.89 ppm, 1.37-1.20 ppm
- Bei definierten Aufspaltungsmustern muss man auch die Kopplungskonstanten angeben.
- Zusätzlich gibt man die Integration der Signale an. Wichtig: die Integration von NMR-Signalen liefert prinzipiell nur das Verhältnis der Zahl der Kerne.
- Erst wenn man ein Signal eindeutig einem Strukturelement zugeordnet hat, dann kann man alle anderen Signalintensitäten auf dieses Strukturelement beziehen.
- n-Pentan: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ in ppm): 0.89 (tr, $J = 7.0$ Hz, 6H, CH_3), 1.20-1.37 (m, 6H, CH_2).

3.2.2. Aufspaltungsmuster und Spinsysteme

- Nach den Regeln 1. Ordnung sollten wir die Aufspaltungsmuster für die einzelnen Kerne aus der Struktur ableiten können.



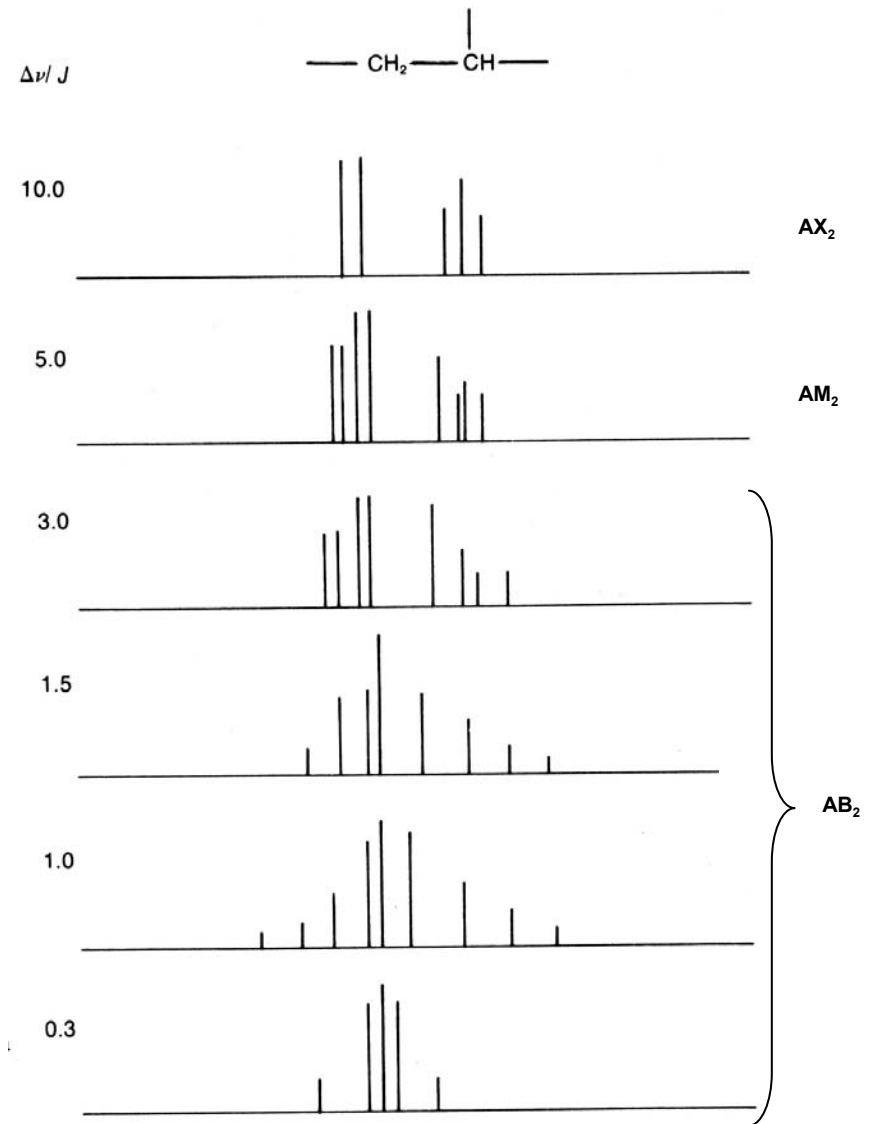
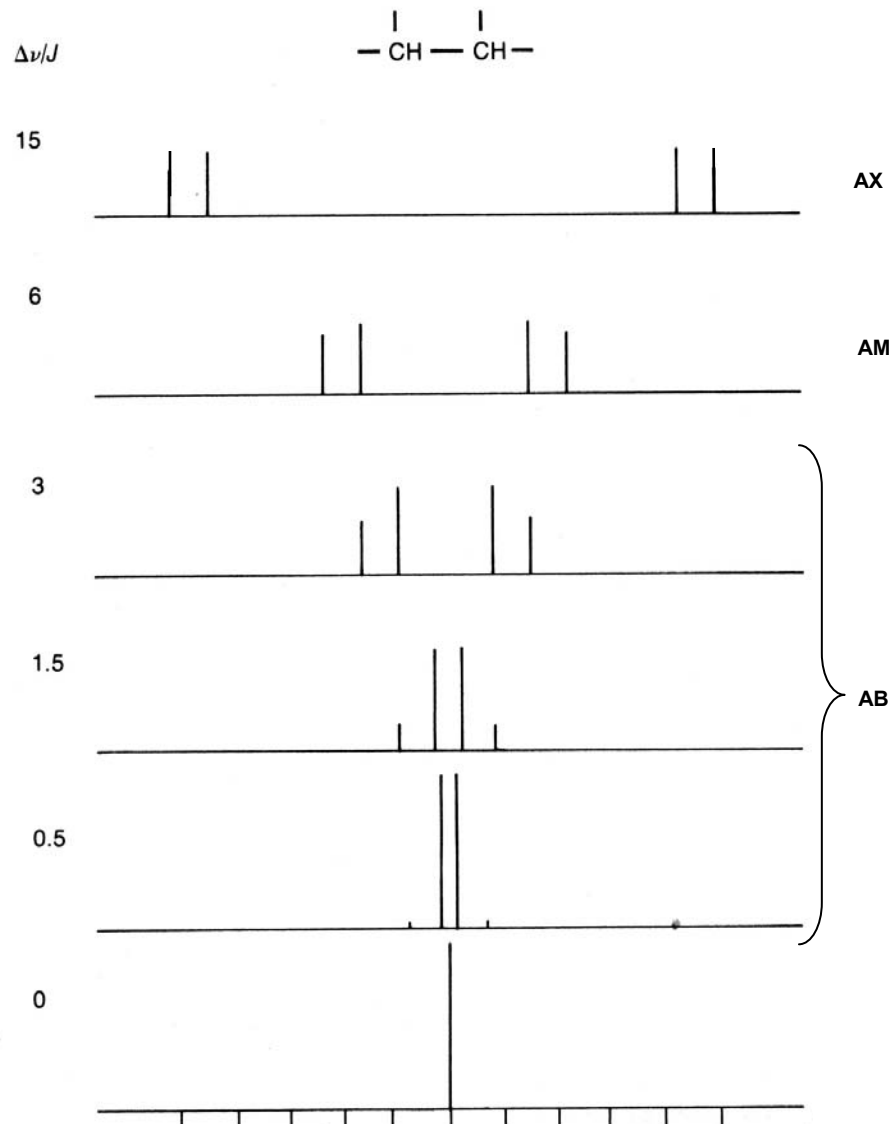
alle Kopplungskonstanten gleich	tr	sext	quint	sext	tr
unterschiedliche Kopplungskonstanten	tr	trquart	quint	trquart	tr

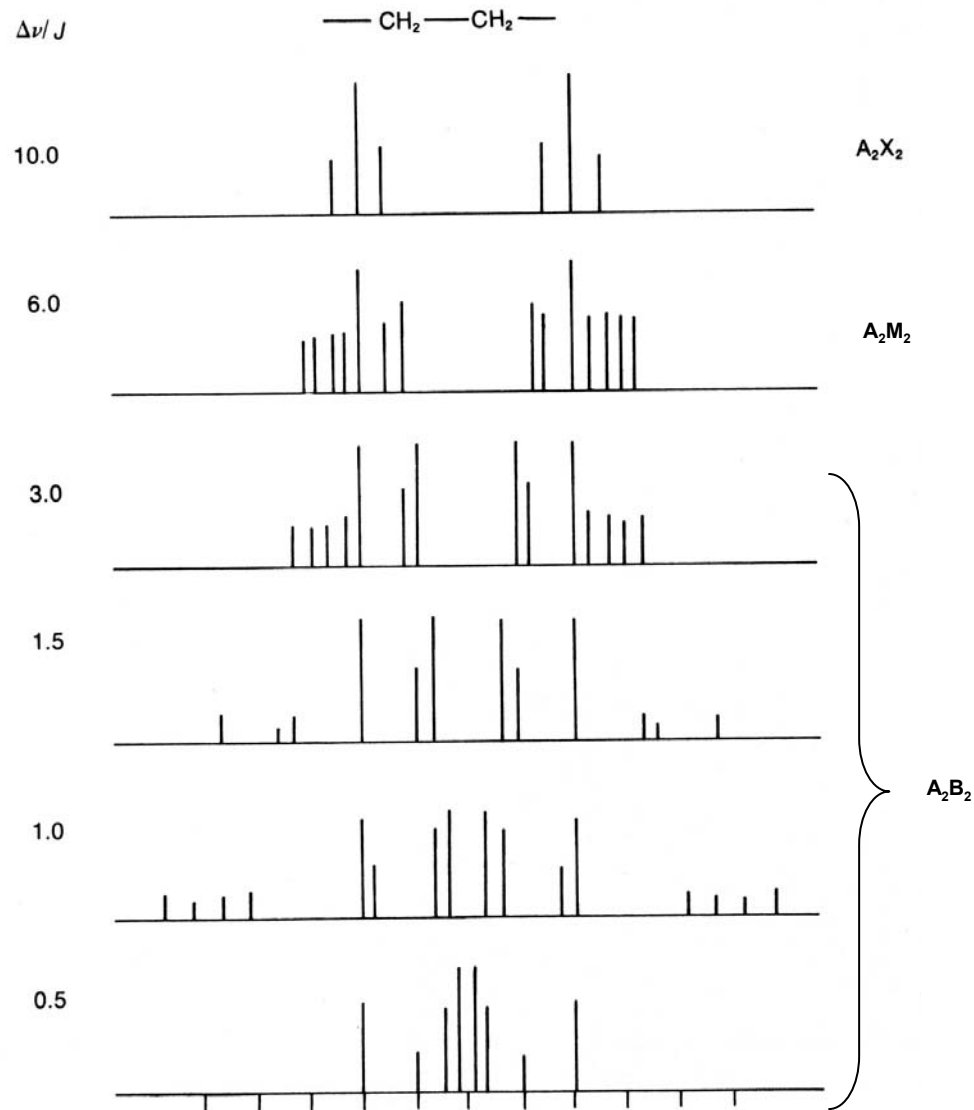
- Für das Signal der Methylgruppen liegt ein Triplet vor. D.h. Kopplung zwischen CH_3 und benachbarter CH_2 gehorcht den Regeln 1. Ordnung.
- Ist das Signal zwischen 1,20 und 1,37 ppm eine Überlagerung von einem Sextett (mit doppelter Intensität) mit einem Quintett oder von einem Triplet von Quartetts (mit doppelter Intensität) mit einem Quintett?

- Annahme: die beiden unterschiedlichen CH₂-Gruppen liegen an den beiden Enden des „Berges“ zwischen 1,20 ppm und 1,37 ppm. Dann ist $\Delta\nu = 0,17 \text{ ppm} = 68 \text{ Hz}$.
- Die Kopplungskonstante ${}^3J_{\text{HH}}$ in Alkylketten liegt um 7 Hz. Dann ist $\Delta\nu < 10 \cdot {}^3J_{\text{HH}}$. \Rightarrow Spektrum 2. Ordnung für die CH₂-Gruppen.
- Wichtig: (Teil)Spektren 1. Ordnung und (Teil)Spektren 2. Ordnung können gemeinsam in einem (Gesamt)Spektrum auftreten.
M. a. W.: Ein Kern X in einem Molekül kann mit einem Kern Y nach den Regeln 1. Ordnung koppeln und bei der Kopplung mit einem Kern Z diese Regeln nicht mehr befolgen.
- Wie bringt man diese Situation durch eine möglichst prägnante Nomenklatur zum Ausdruck?
- Nomenklatur von Spin-Systemen:
 - a) Ein Spin-System ist eine Anordnung von Spins, die miteinander koppeln.
 - b) Jede Gruppe von einheitlichen Kernen wird durch einen Großbuchstaben symbolisiert: A, B, C, D,...
 - c) Je größer $\Delta\delta$ dieser Kerne ist, um so weiter entfernt voneinander sollen die Buchstaben gewählt werden.

- CH_3 und die benachbarte CH_2 -Gruppe liegen im NMR-Spektrum weit auseinander ($\Delta\nu > 124 \text{ Hz} = 17,7 \cdot {}^3J_{\text{HH}}$). Bezeichnung als A_3X_2 -System.
- Die CH_2 -Gruppen liegen nahe beieinander ($\Delta\nu \leq 68 \text{ Hz} = 9,7 \cdot {}^3J_{\text{HH}}$). Bezeichnung als A_4M_2 -System.
- Vorteil dieser Nomenklatur: wenn man weiß, wie ein AB-System aussieht, dann weiß man wie alle AB-Systeme aussehen. Wenn man weiß, wie ein AM_2 -System aussieht, dann kennt man alle AM_2 -Systeme. Wichtig für „Mustererkennung“.
- Meist spricht man nur von A_iX_k -Systemen, von A_iM_k -Systemen oder von A_iB_k -Systemen.
- Gelegentlich treten auch drei miteinander koppelnde Kerne auf, die man dann als AMX -System oder als ABC -System bezeichnet.
- Beispiel: Man entdeckt in einem ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum einer unbekanntes Substanz das Aufspaltungsmuster eines AB-Systems, dann kennt man auch sofort das zugehörige Strukturelement, weil alle Strukturelemente, die ein AB-System ergeben, gleich sind.

- Beispiele von Aufspaltungsmustern für verschiedene Spinsysteme:





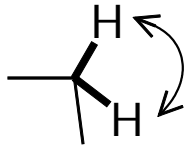
- Spektren 2. Ordnung kann man nur noch quantenmechanisch berechnen (NMR-Simulationsprogramme).

- Wichtig: ob ein Spektrum 1. Ordnung oder ein Spektrum 2. Ordnung vorliegt, hängt von der magnetischen Flußdichte des NMR-Geräts ab.
- Beispiel: Zwei Kerne X ($\delta_X = 1,2 \text{ ppm}$) und Y ($\delta_Y = 1,5 \text{ ppm}$) koppeln miteinander mit der Kopplungskonstante $^3J = 7 \text{ Hz}$. Für ein 100 MHz-NMR-Gerät ist dann $\Delta\delta = 0,3 \text{ ppm} = 30 \text{ Hz}$. Also ist $\Delta\delta < 10 \cdot ^3J$ und man bekommt ein Spektrum 2. Ordnung (AB-System).
Für ein 500 MHz-NMR-Gerät ist $\Delta\delta = 0,3 \text{ ppm} = 150 \text{ Hz}$. Nun ist also $\Delta\delta > 10 \cdot ^3J$ und man bekommt ein Spektrum 1. Ordnung (AX-System).
- Das ist ein wichtiger Grund, warum Chemiker immer stärkere NMR-Geräte wollen.
- Weiterer Grund: stärkeres Magnetfeld \Rightarrow größere Energiedifferenz zwischen den Niveaus \Rightarrow größere Besetzungsunterschiede in den Niveaus \Rightarrow höhere Signalintensitäten \Rightarrow höhere Empfindlichkeit \Rightarrow geringere Probenmenge

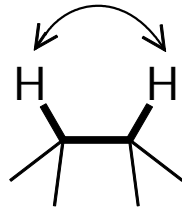
3.2.3. Kopplungskonstanten

- Nach den Regeln 1. Ordnung sollten wir die Aufspaltungsmuster für die einzelnen Kerne aus der Struktur ableiten können.
- Die Aufspaltungsmuster hängen von der Größe der Kopplungskonstanten ab.
- Die Größe der Kopplungskonstanten hängt von der Zahl der zwischen den koppelnden Kernen liegenden Bindungen ab. Faustregel: je mehr Bindungen zwischen koppelnden Kernen liegen, um so kleiner ist die Kopplungskonstante. Üblicherweise ist ${}^5J < {}^4J < {}^3J < {}^2J$ und ${}^5J \approx {}^4J \approx 0$ (sogenannte long-range-Kopplungen sind unmessbar klein).
Vorsicht! Es gibt wichtige Ausnahmen zu dieser Regel!!!
- Die Größe der Kopplungskonstante hängt auch von der räumlichen Struktur einer Verbindung ab. Zwei H-Atome, die an sp^3 -hybridisierten C-Atomen sitzen, zeigen andere Kopplungskonstanten, als zwei H-Atome, die an sp^2 -hybridisierte C-Atome gebunden sind.

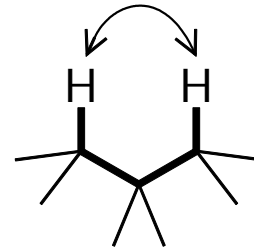
- In Alkylgruppen unterscheidet man generell zwischen geminalen Kopplungen (2J) und vicinalen Kopplungen (3J) und long-range-Kopplungen (nJ , $n \geq 4$).



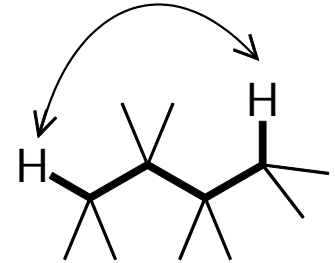
2J (0-30 Hz)



3J (0-20 Hz)

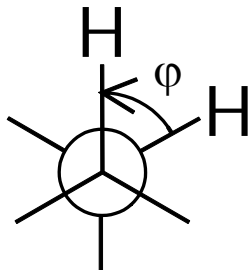


4J (0-3 Hz)



5J (0-2 Hz)

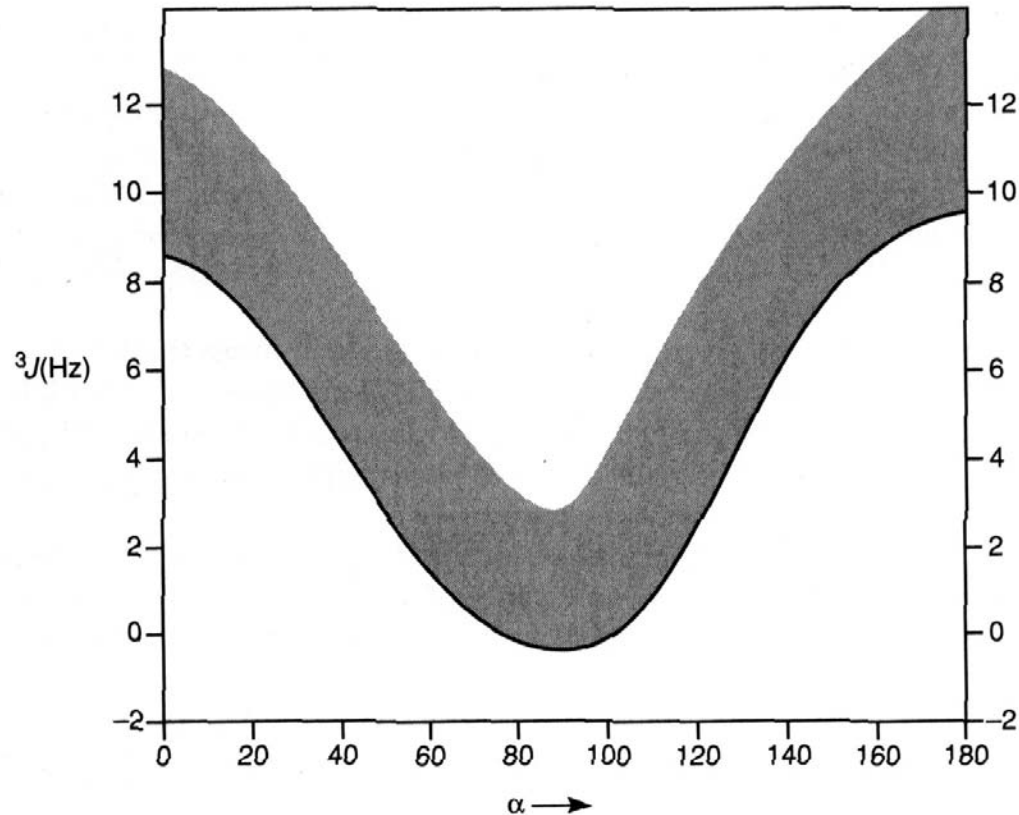
- Geminale Kopplungen (2J) sind im Spektrum nur dann sichtbar, wenn die H-Atome von CH_2 -Gruppen nicht äquivalent sind. Die H-Atome von CH_3 -Gruppen sind immer äquivalent!
- Vicinale Kopplungen (3J) sind abhängig vom Diederwinkel φ zwischen den koppelnden Kernen.



$$^3J_{HH} = 4,22 - \frac{1}{2} \cos \varphi + \frac{9}{2} \cos 2\varphi$$

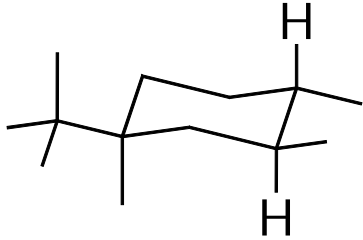
Karplus-Gleichung

- Graphische Veranschaulichung der Karplus-Gleichung



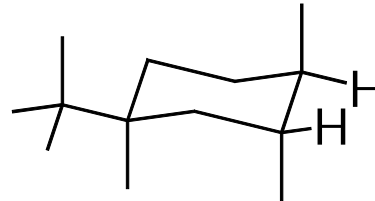
- Wichtig: Kopplungskonstanten sind für $\varphi = 180^\circ$ immer größer als für $\varphi = 0^\circ$.
- Gemessene Kopplungskonstanten sind i. d. R. immer größer als die nach der Karplus-Gleichung berechneten Werte (grauer Bereich).

- Die Abhängigkeit der Kopplungskonstanten vom Diederwinkel beobachtet man in der Praxis nur bei Molekülen mit starrem Gerüst (cyclische Verbindungen).



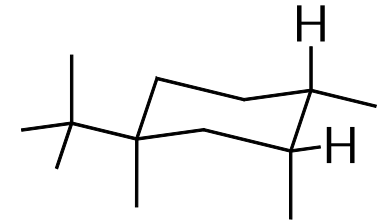
$${}^3J_{\text{ax-ax}} \quad 10\text{-}14 \text{ Hz}$$

$$\varphi = 180^\circ$$



$${}^3J_{\text{eq-eq}} \quad 4\text{-}5 \text{ Hz}$$

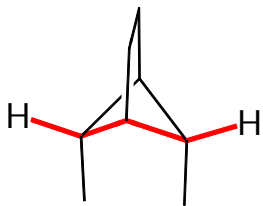
$$\varphi = 60^\circ$$



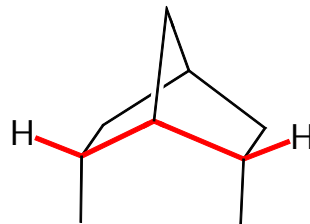
$${}^3J_{\text{ax-eq}} \quad 4\text{-}5 \text{ Hz}$$

$$\varphi = 60^\circ$$

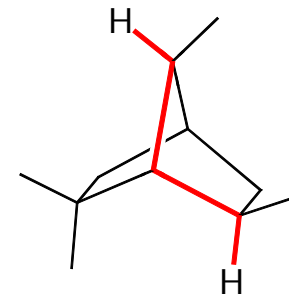
- W-Kopplungen sind spezielle 4J -Kopplungen, die oft deutlich größer als 4J -Kopplungen in acyclischen Molekülen sind.



$${}^4J_{\text{W}} \quad 7 \text{ Hz}$$



$$1 \text{ Hz}$$



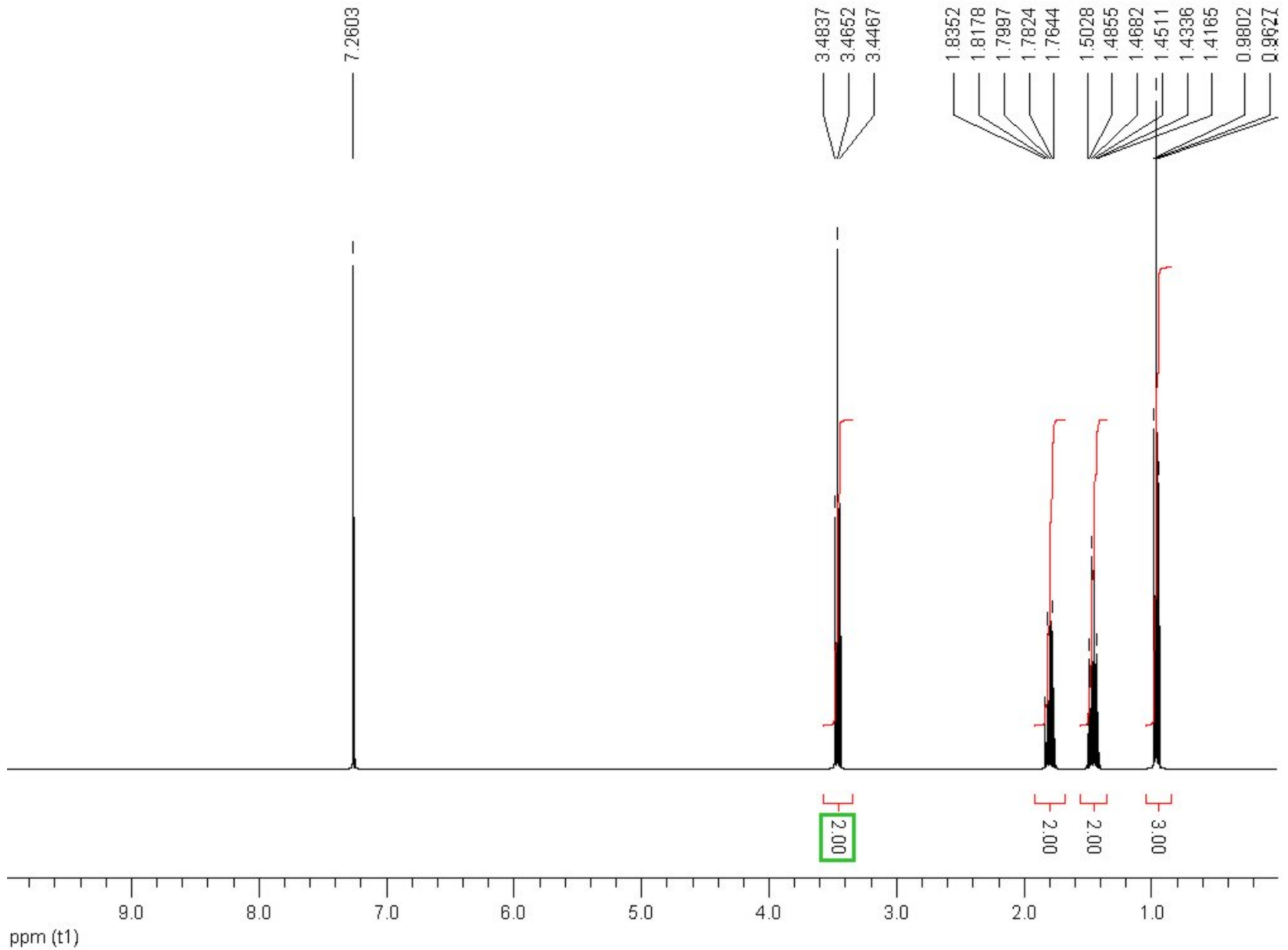
$$3 \text{ Hz}$$

3.3. Alkylhalogenide

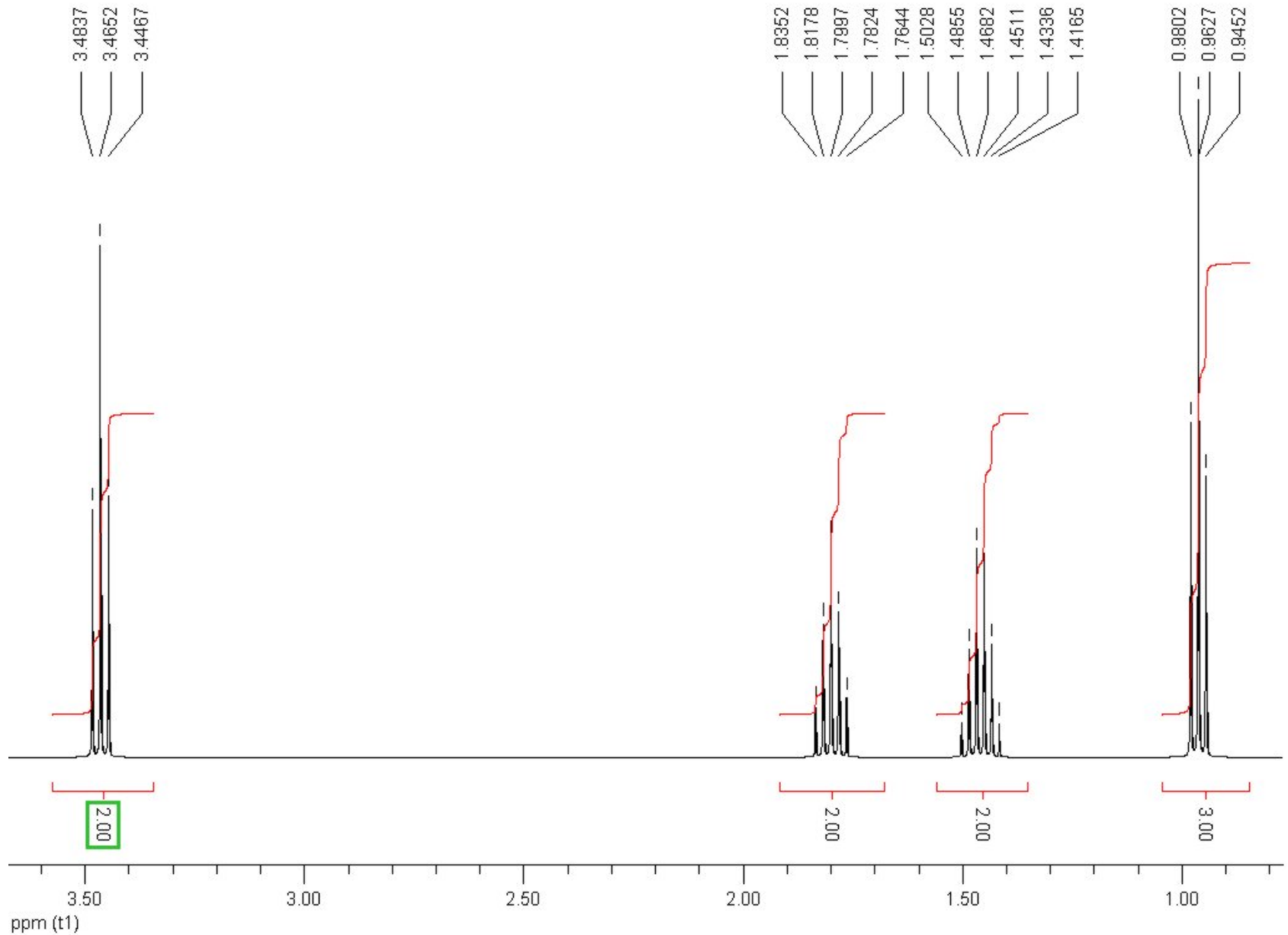
3.3.1. Chemische Verschiebung

- CH_2F -Gruppen liegen im ^1H -Spektrum zwischen 4,2 ppm und 4,8 ppm. Integration liefert 2 (oder Vielfache davon). Die Aufspaltung gehorcht meist den Regeln 1. Ordnung. Wichtig: Fluor zeigt einen Spin von $1/2$ und koppelt mit den H-Atomen relativ stark!!!
- CH_2Cl -Gruppen liegen zwischen 3,1 ppm und 4,1 ppm. Integration liefert 2 (oder Vielfache davon).
- CH_2Br -Gruppen liegen zwischen 1,4 ppm und 1,7 ppm. Integration ergibt 2 (oder Vielfache davon).
- CH_2I -Gruppen liegen zwischen 2,0 ppm und 4,1 ppm. Integration ergibt 2 (oder Vielfache davon).
- Generell kann man aus der Chemischen Verschiebung keine Aussage über das Halogen machen!

- Beispiel: n-Butylchlorid



• Beispiel: n-Butylchlorid - Ausschnittvergrößerung

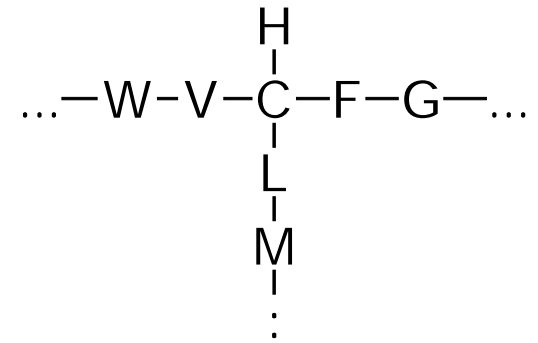


- Die chemischen Verschiebungen von H-Atomen in verschiedenen Verbindungen sind tabelliert.

Substituent	Methyl	Aethyl		n-Propyl			Isopropyl		t-Butyl	Weitere Daten
	-CH ₃	-CH ₂	-CH ₃	-CH ₂	-CH ₂	-CH ₃	-CH	-CH ₃	-CH ₃	
C -H -CH=CH ₂ -C≡CH -Phenyl H -F 1) A -Cl L -Br -I -OH -O-Alkyl -OCH=CH ₂ O -O-Phenyl -OCOCH ₃ -OCO-Phenyl -OSO ₂ -p-Toluyll N -NH ₂ -NHCOCH ₃ -NO ₂	0.23	0.86	0.86	0.91	1.33	0.91	1.33	0.91	0.89	H20
	1.71	2.00	1.00						1.02	H205
	1.80	2.16	1.15	2.10	1.50	0.97	2.59	1.15	1.22	H225
	2.35	2.63	1.21	2.59	1.65	0.95	2.89	1.25	1.32	H30
	4.27	4.36	1.24						1.34	
	3.06	3.47	1.33	3.47	1.81	1.06	4.14	1.55	1.60	H45
	2.69	3.37	1.66	3.35	1.89	1.06	4.21	1.73	1.76	
	2.16	3.16	1.88	3.16	1.88	1.03	4.24	1.89	1.95	
	3.39	3.59	1.18	3.49	1.53	0.93	3.94	1.16	1.22	H50
	3.24	3.37	1.15	3.27	1.55	0.93	3.55	1.08	1.24	
	3.5	3.66	1.21							H60
	3.73	3.98	1.38	3.86	1.70	1.05	4.51	1.31		
	3.67	4.05	1.21	3.98	1.56	0.97	4.94	1.22	1.45	
	3.88	4.37	1.38	4.25	1.76	1.07	5.22	1.37	1.58	H140
	3.70	4.07	1.30	3.94	1.60	0.95	4.70	1.25		
	2.47	2.74	1.10	2.61	1.43	0.93	3.07	1.03	1.15	H75
	2.71	3.21	1.12	3.18	1.55	0.96	4.01	1.13	1.28	H150
4.29	4.37	1.58	4.28	2.01	1.03	4.44	1.53	1.59	H90	
S -SH -S-Alkyl -S-S-Alkyl -CHO -COCH ₃ -CO-Phenyl O -COOH C -COOCH ₃ -CONH ₂ -C(CH ₃)=NOH -CN	2.00	2.44	1.31	2.46	1.57	1.02	3.16	1.34	1.43	H95
	2.09	2.49	1.25	2.43	1.59	0.98	2.93	1.25	1.39	
	2.30	2.67	1.35	2.63	1.71	1.03			1.32	
	2.20	2.46	1.13	2.42	1.67	0.97	2.39	1.13	1.07	H120
	2.09	2.47	1.05	2.32	1.56	0.93	2.54	1.08	1.12	
	2.55	2.92	1.18	2.86	1.72	1.02	3.58	1.22		H125
	2.08	2.36	1.16	2.31	1.68	1.00	2.56	1.21	1.23	H135
	2.01	2.28	1.12	2.22	1.65	0.98	2.48	1.15	1.16	H140
	2.02	2.23	1.13	2.19	1.68	0.99	2.44	1.18	1.22	H150
	1.9	2.22; 2.40	1.09	2.25	1.56	0.91			1.15	H175
	1.98	2.35	1.31	2.29	1.71	1.11	2.67	1.35	1.37	H180

3.3.2. Inkrementrechnungen

- Wir betrachten nebenstehendes Strukturelement. Prinzipiell wird die chemische Verschiebung für das H-Atom durch alle Substituenten am C beeinflusst. Für die chemische Verschiebung δ_H kann man daher eine Reihenentwicklung formulieren.

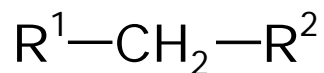


$$\delta_H = \delta_0 + \underbrace{I_V + I_F + I_L}_{\alpha\text{-Substituenten}} + \underbrace{I_W + I_G + I_M}_{\beta\text{-Substituenten}} + \dots$$

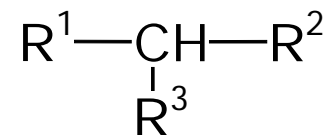
- Der Wert δ_0 ist der Grundwert, der für die jeweilige Gruppe charakteristisch ist. Die Werte I_V , I_F , I_L usw. sind die jeweiligen Beiträge der Substituenten V, F, G usw. Diese Beiträge nennt man Inkremente.
- Für die praktische Anwendung werden die Inkremente der Substituenten in β -Position, in γ -Position usw. vernachlässigt. 70

- Inkrementwerte für die häufigsten Substituenten wurden empirisch bestimmt und sind tabelliert.
- Inkrementrechnungen kann man für aliphatische H-Atome, für olefinische H-Atome und für aromantische H-Atome durchführen.
- Da ein Substituent X die chemische Verschiebung eines aliphatischen Hs anders beeinflusst als eines olefinischen oder aromantischen Hs, unterscheiden sich die Inkremente für X bei den unterschiedlichen Berechnungen.
- Für CH₂-Gruppen und CH-Gruppen findet man:

$$\delta_{CH_2} = 1,25 + I_1 + I_2$$



$$\delta_{CH} = 1,50 + I_1 + I_2 + I_3$$

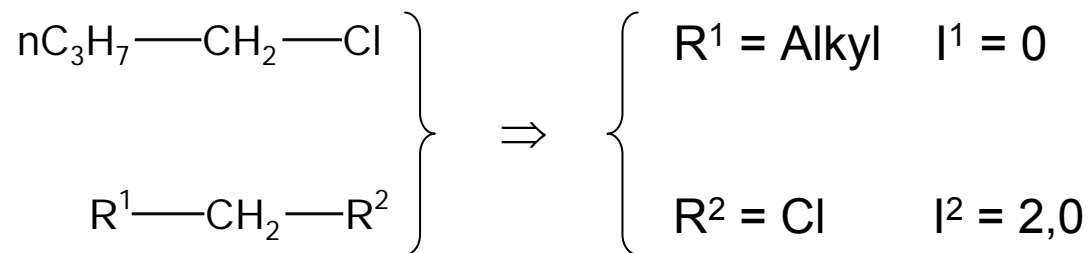


- Genauigkeit von Inkrementrechnungen: üblicherweise 0,2 bis 0,5 ppm, manchmal auch nur ca. 1 ppm.
- Die Genauigkeit reicht aus, um Signale zu bestimmten Strukturelementen zuzuordnen.

- Inkrementwerte für die häufigsten Substituenten.

$R^1-CH_2-R^2$	$R^1-\underset{\substack{ \\ R^3}}{CH}-R^2$
$\delta = 1,25 + I_1 + I_2$	$\delta = 1,50 + I_1 + I_2 + I_3$
Substituent	Inkrement I
—Alkyl	0,0
—C=C—	0,8
—C≡C—	0,9
—C ₆ H ₅	1,3
—CO—H, —CO-Alkyl	1,2
—CO—C ₆ H ₅	1,6
—COOH	0,8
—CO—O-Alkyl	0,7
—C≡N	1,2
—NH ₂ , NH-Alkyl, N(Alkyl) ₂	1,0
—NO ₂	3,0
—SH, —S—Alkyl	1,3
—OH	1,7
—O-Alkyl	1,5
—O—C ₆ H ₅	2,3
—O—CO-Alkyl	2,7
—O—CO—C ₆ H ₅	2,9
—Cl	2,0
—Br	1,9
—I	1,4

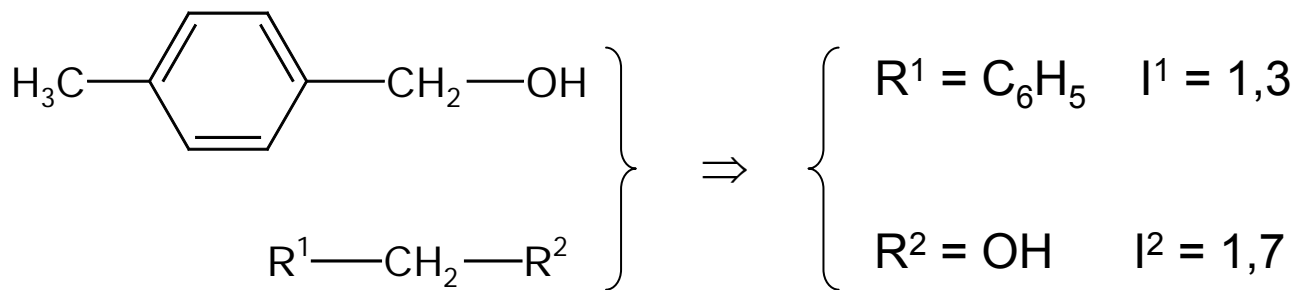
- Beispiel: die drei CH₂-Gruppen in nButylchlorid



$$\delta(\text{CH}_2) = 1,25 + 0 + 2,0 = 3,25 \text{ ppm (ber.); } \delta(\text{CH}_2) = 3,47 \text{ ppm (exp.)}$$

Für die anderen CH₂-Gruppen ergibt sich $\delta = 1,25$ ppm (geringe Aussagekraft).

- Beispiel: CH₂-Gruppe in p-Methylbenzylalkohol



$$\delta(\text{CH}_2) = 1,25 + 1,3 + 1,7 = 4,25 \text{ ppm (ber.); } \delta(\text{CH}_2) = 4,58 \text{ ppm (exp.)}$$

3.3.3. Kopplungskonstanten

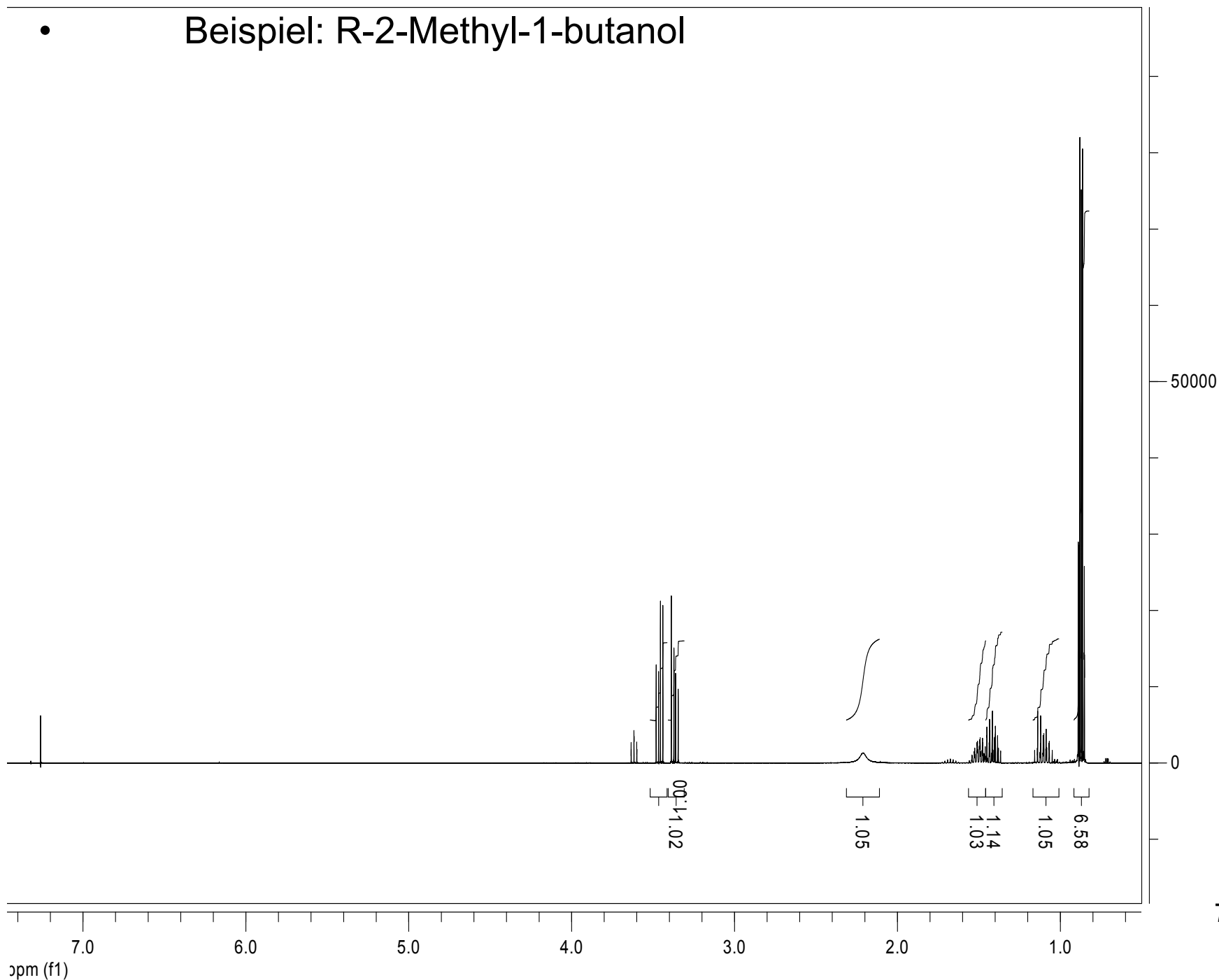
- Die H-H-Kopplungskonstanten (2J , 3J usw.) sind in Alkylhalogeniden ähnlich wie in Alkanen. Dies gilt generell für alle Alkylreste.
- Wichtige Ausnahme: Kopplung mit Fluor. ^{19}F hat einen Spin von $1/2$, die natürliche Häufigkeit von 100% und die relative Empfindlichkeit von 0,8. Deshalb sieht man in ^1H -NMR-Spektren von Fluorverbindungen H-F-Kopplungen!
- 2J (H-F) liegt zwischen 40 und 90 Hz.
- 3J (H-F) liegt zwischen 20 und 60 Hz.
- 4J (H-F) liegt zwischen 0 und 10 Hz.
- Wenn man ein ^1H -NMR-Spektrum mit einem 400MHz-Gerät aufnimmt, dann findet man ^{19}F bei 377 MHz. D.h. die ^{19}F -Signale sind im ^1H -Spektrum nicht zu sehen.
- Deshalb bilden ^1H und ^{19}F immer ein AX-System!

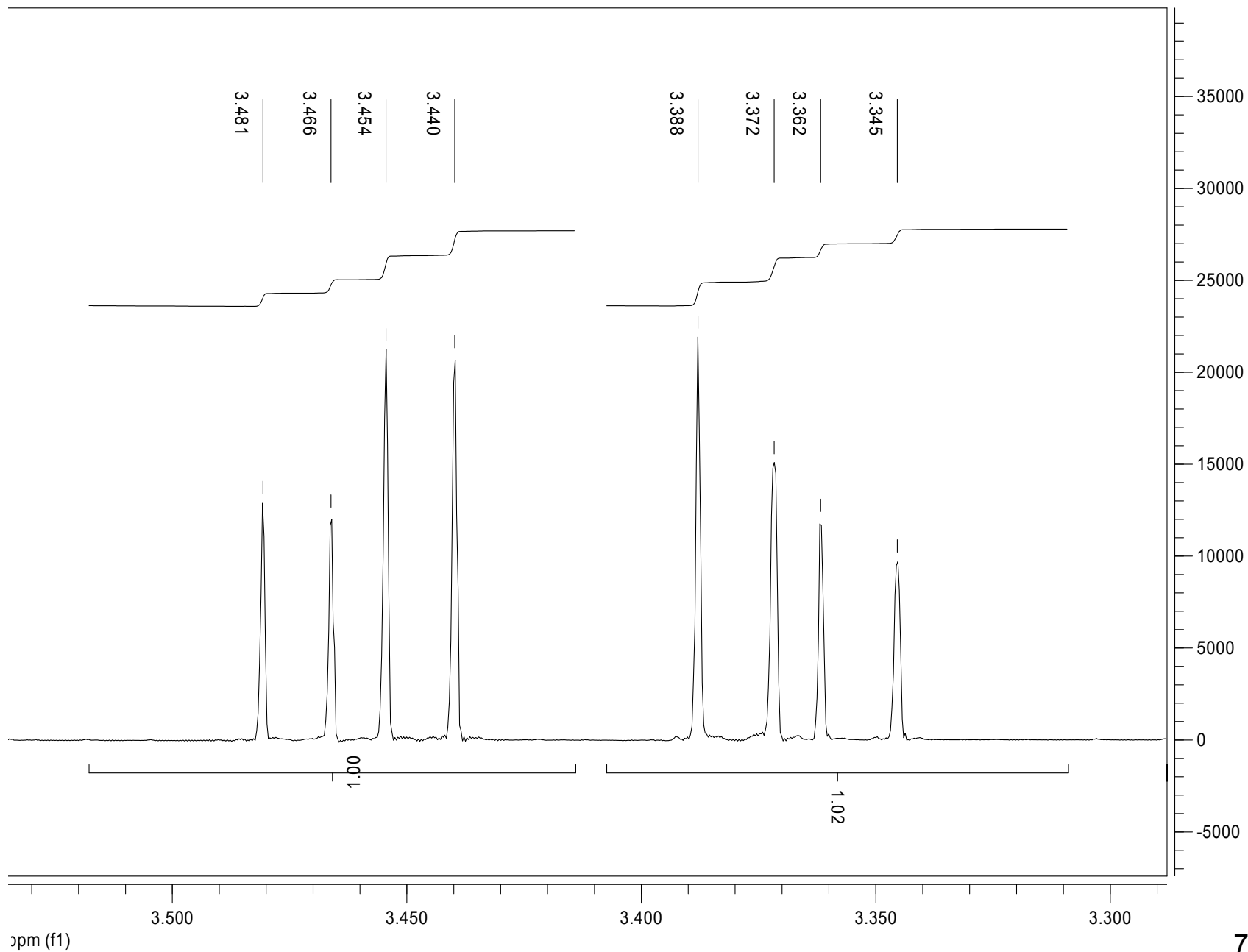
3.4. Alkohole und Ether

3.4.1. Chemische Verschiebung

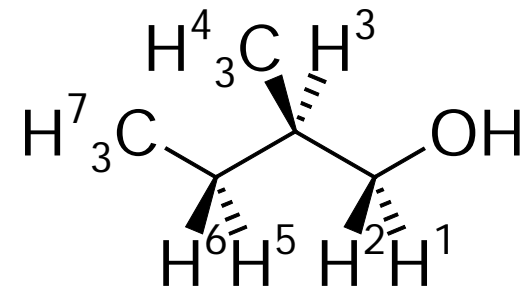
- Die chemische Verschiebung von CH₂- und CH-Gruppen, die direkt mit dem Sauerstoff verknüpft sind, erscheinen auf Grund der hohen Elektronegativität von O im ¹H-NMR-Spektrum zwischen 3 ppm und 4 ppm (gelegentlich auch bis zu 4,5 ppm).
- Die chemische Verschiebung des Alkohol-Protons liegt zwischen 0,5 ppm und ca. 5 ppm.
- $\delta(\text{O-H})$ hängt ab
 - a) vom Lösungsmittel
 - b) von der Konzentration des Alkohols
 - c) von der Temperatur
 - d) von Verunreinigungen im Lösungsmittel
- Man erkennt O-H-Protonen oft an sehr breiten Signalen.
- In D₂O, CD₃OD, aber auch Aceton-d₆ oder DMSO-d₆ findet teilweiser oder vollständiger H-D-Austausch statt. O-H → O-D.

• Beispiel: R-2-Methyl-1-butanol



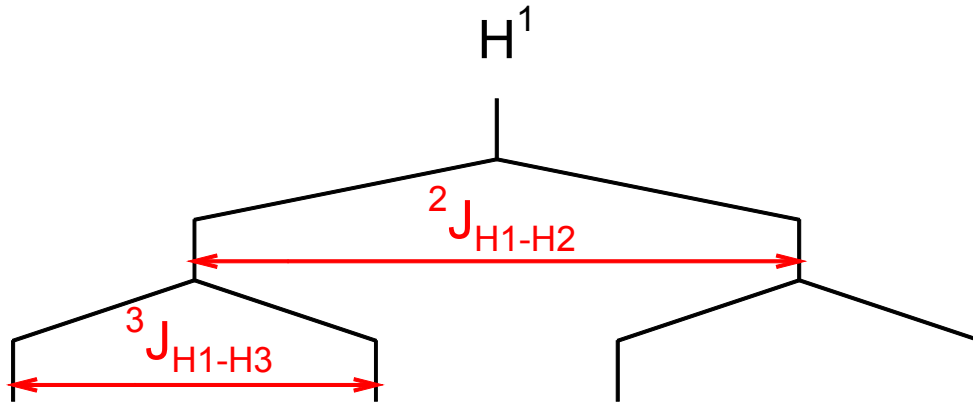


- Überblick über das gesamte Spektrum
 - 1) bei ca. 3,40 ppm 2 mal 1H \Rightarrow CH₂OH
 - 2) bei 2,1 ppm 1H, breites Signal \Rightarrow OH
 - 3) bei ca. 1,5 ppm 2 mal 1H \Rightarrow CH₂
 - 4) bei ca. 1,1 ppm 1H \Rightarrow CH
 - 5) bei ca. 0,9 ppm 6H \Rightarrow 2 CH₃



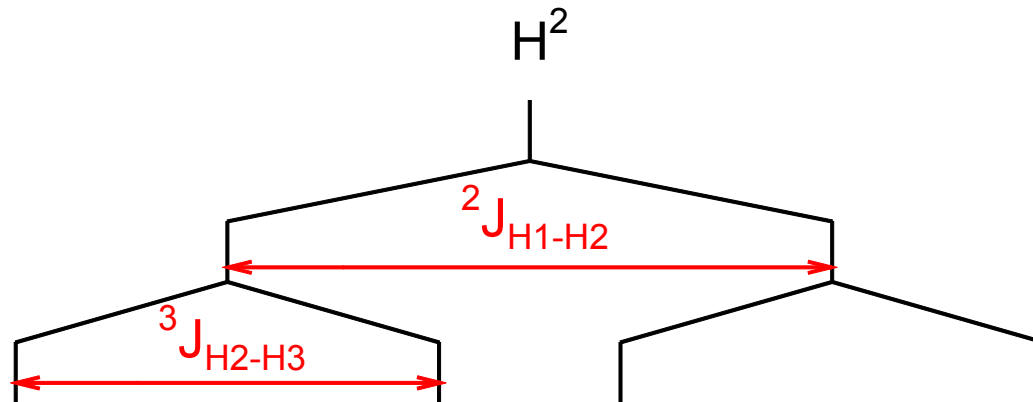
- Einzelne Aufspaltungsmuster im Detail
 - 1) bei 3,36 ppm Dublett von Dubletts, 1H, Dacheffekt
 bei 3,46 ppm Dublett von Dubletts, 1H, Dacheffekt
 chemische Verschiebung deutet auf CH₂-Gruppe neben OH hin
 Frage: wie kommen die Aufspaltungsmuster zustande?
 Annahme A: die beiden Hs der CH₂-Gruppe sind gleich. Dann würde man ein Dublett durch die Kopplung mit H³ erwarten mit der Integration 2. **Trifft nicht zu!**
 Annahme B: die beiden Hs der CH₂-Gruppe sind nicht gleich. Dann würde man folgende Kopplungen erwarten: H¹ koppelt mit H² und mit H³ \Rightarrow Dublett von Dubletts für H¹
 H² koppelt mit H¹ und mit H³ \Rightarrow Dublett von Dubletts für H²
Trifft zu! \Rightarrow offensichtlich sind H¹ und H² nicht gleich!

- Kopplungsbäume für H^1 und H^2



Kopplung mit H^2

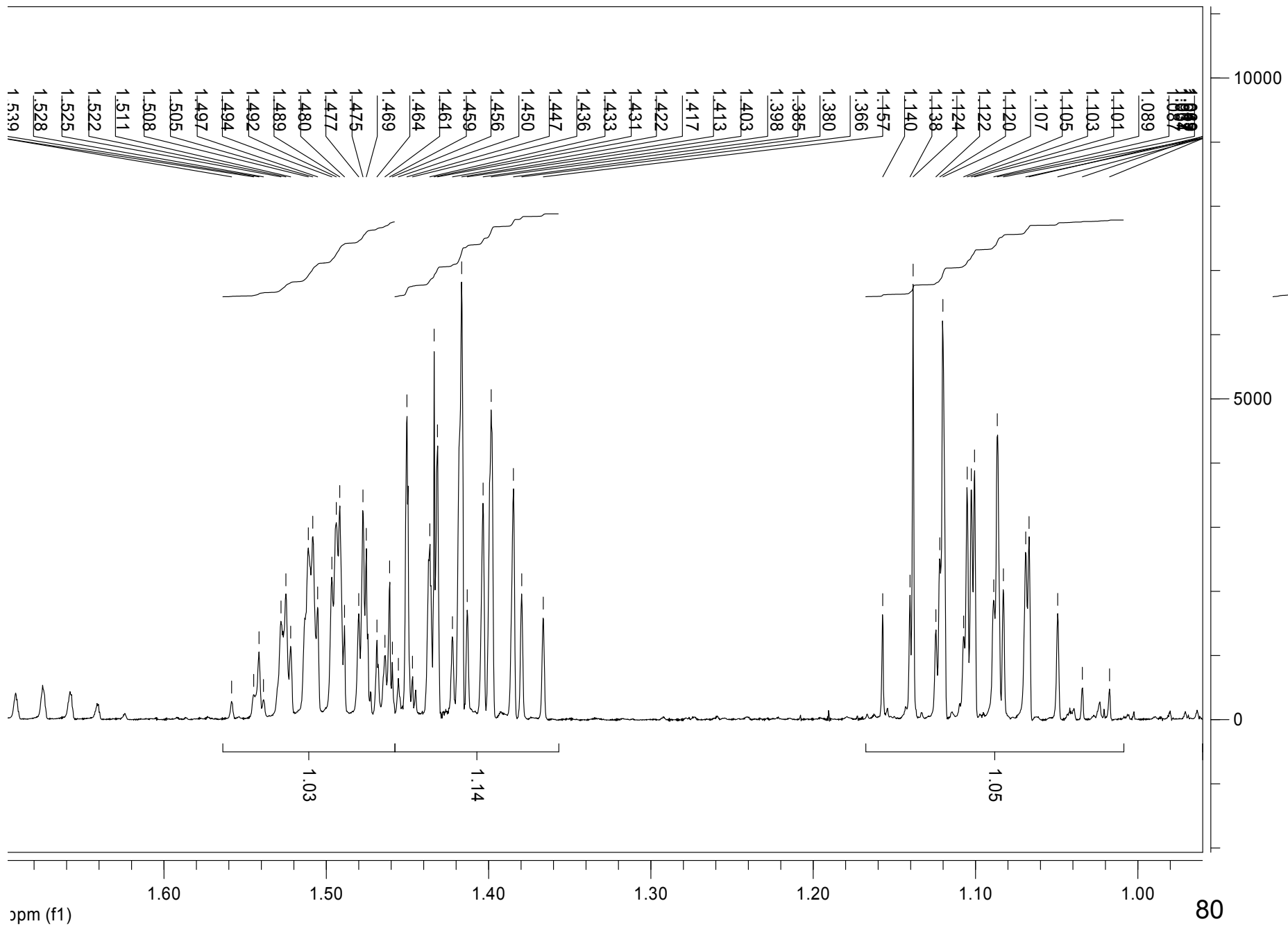
Kopplung mit H^3



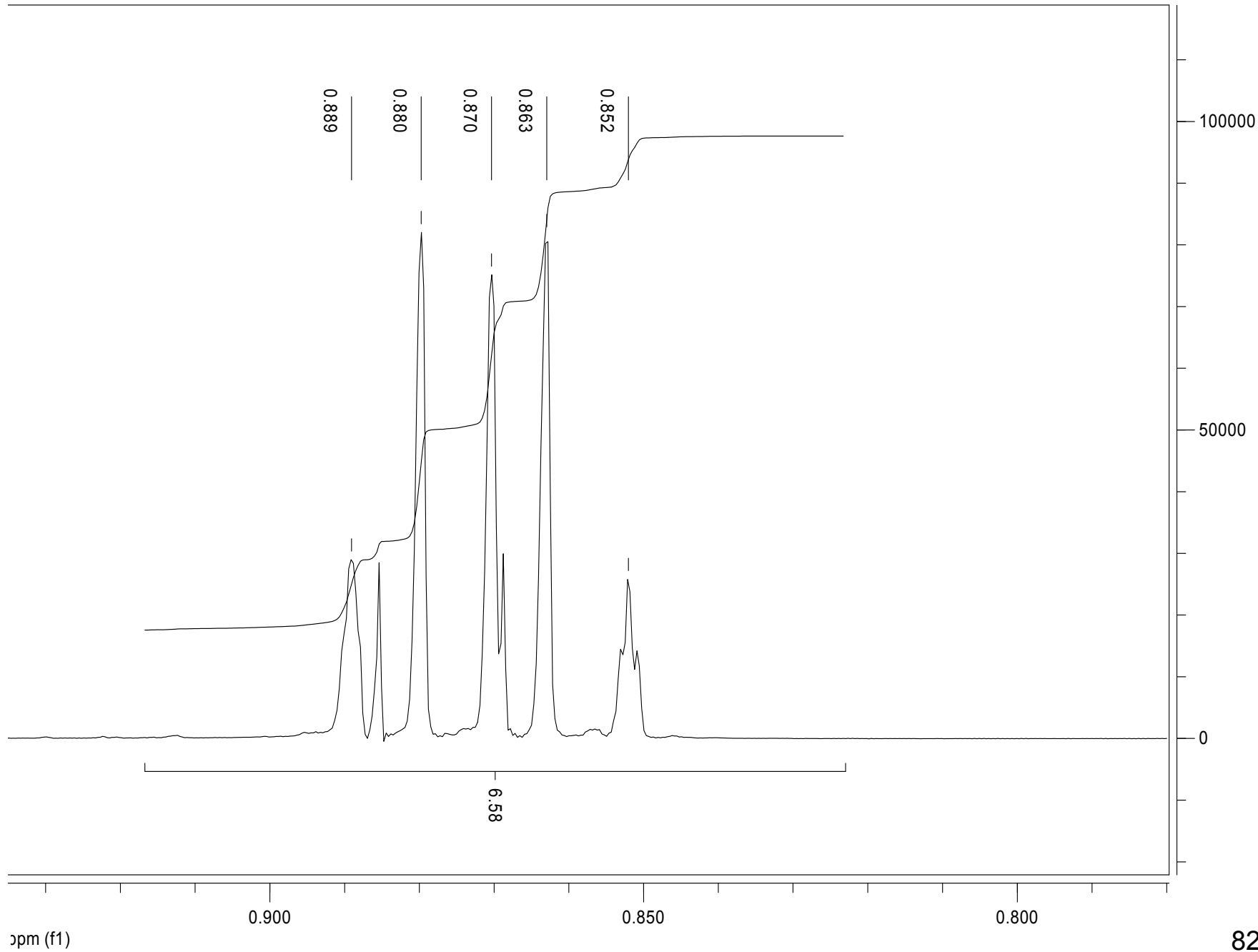
Kopplung mit H^1

Kopplung mit H^3

- H^1 , H^2 und H^3 bilden also ein ABX-System. ${}^2J_{H^1-H^2} = 10,8$ Hz, ${}^3J_{H^1-H^3} = 6,0$ Hz und ${}^3J_{H^2-H^3} = 6,8$ Hz. $\Delta\delta_{H^1-H^2} = 0,1$ ppm = 40 Hz
 $10 \cdot {}^2J_{H^1-H^2} = 108$ Hz $\Rightarrow H^1$ und H^2 bilden ein AB-System.



- 2) bei 1,09 ppm ein Multiplett, 1H,
 bei 1,42 ppm ein Multiplett, 1H,
 chemische Verschiebung deutet auf CH₂-Gruppe in einer Alkylkette hin.
 Annahme: H⁵ und H⁶ sind nicht gleich. Dann koppelt H⁵ mit H⁶ und mit H³ und mit H⁷ ⇒ Dublett von Dubletts von Quartetts
 H⁶ koppelt mit H⁵ und mit H³ und mit H⁷ ⇒ Dublett von Dubletts von Quartetts
 könnte auf die angegebenen Signale zutreffen. Also: H⁵ und H⁶ liegen bei 1,12 ppm und bei 1,42 ppm und bilden zusammen mit H³ und H⁷ ein ABMX₃-System.
- 3) bei 1,50 ppm ein Multiplett, 1H
 chemische Verschiebung deutet auf CH³ hin.
 Nach den Regeln 1. Ordnung sollte ein ddddquart auftreten (64 Linien). Signal wird einfach als Multiplett m bezeichnet.



- 4) bei 0,870 ppm ein Triplett, 3H, CH₃⁷
 Frage: wie kommt das Triplett zustande? Für die CH₃⁷ erwartet man ein Dublett von Dubletts (Kopplung mit H⁵ und Kopplung mit H⁶). Ganz offensichtlich sind die beiden Kopplungskonstanten gleich \Rightarrow Triplett
 Grund: durch die schnelle Rotation der CH₃-Gruppe werden
 a) alle Hs der CH₃⁷-Gruppe gleich und
 b) die Kopplungskonstanten gleich
 (zeitlicher Mittelwert)
 bei 0,8715 ppm ein Dublett, 3H, CH₃⁴
 CH₃⁴ koppelt mit H³ \Rightarrow Dublett
 die 3 Hs der Methylgruppe werden durch die schnelle Rotation im zeitlichen Mittel gleich.
- 5) Zusammenfassung: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ in ppm):
 3,46 (dd, J = 10.8Hz, 6.0Hz, 1H, H¹); 3,36 (dd, J = 10.8Hz, 6.8Hz, 1H, H²); 2,10 (br. s, 1H, OH); 1,50 (m, 1H, H³),
 1,46 (m, 1H, H⁵); 1,09 (m, 1H, H⁶); 0,872 (d, J = 6.8Hz, 3H, CH₃⁴); 0,870 (tr, J = 7.6 Hz, 3H, CH₃⁷).

3.4.2. Chemische und magnetische Äquivalenz

- Kerne, die aus Symmetriegründen gleich sind oder auf Grund von schneller Rotation im zeitlichen Mittel gleich werden, bezeichnet man als „chemisch äquivalent“.
- Chemisch äquivalente Kerne V, W, X,... haben die gleiche chemische Verschiebung, ergeben im NMR-Spektrum also nur ein Signal.

$$\text{Chemische Äquivalenz: } \delta(V) = \delta(W) = \delta(X) = \dots$$

- Wenn zwei chemisch äquivalente Kerne A und B mit allen Nachbarkernen V, W, X... gleich stark koppeln, dann sind sie auch „magnetisch äquivalent“

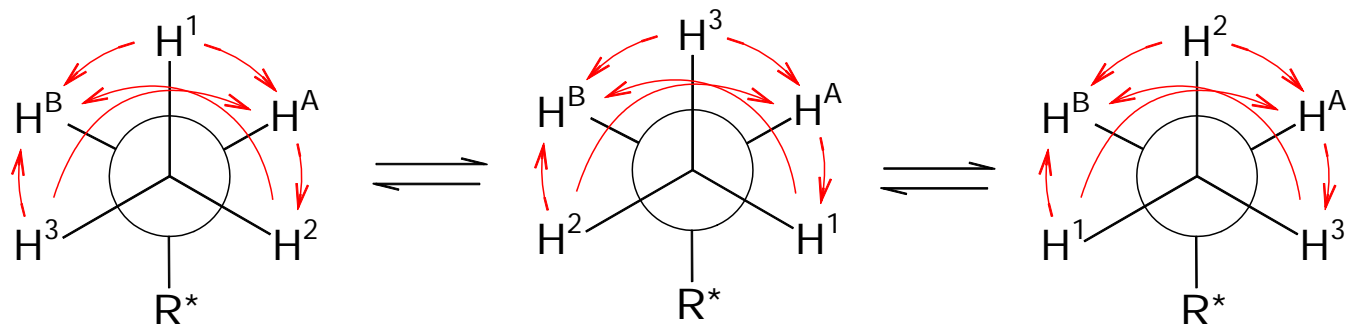
Magnetische Äquivalenz
zwischen A und B:

$$J_{A-V} = J_{B-V}$$

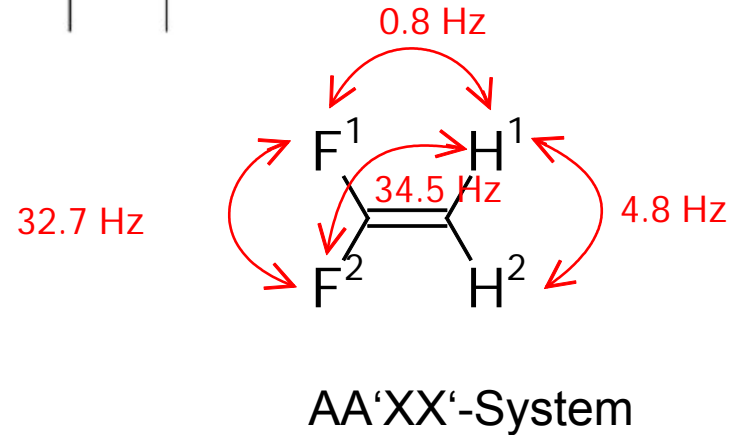
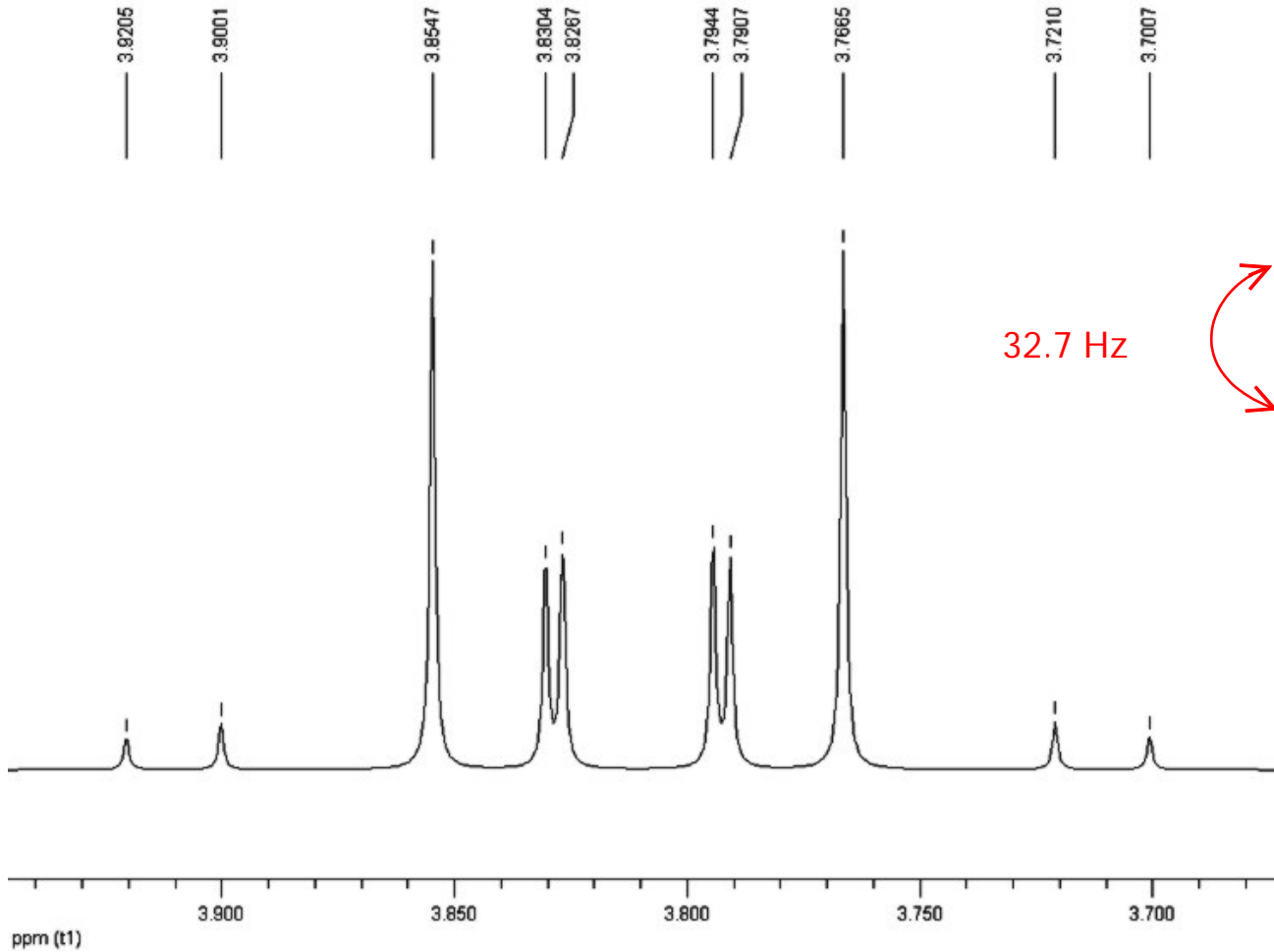
$$J_{A-W} = J_{B-W}$$

$$J_{A-X} = J_{B-X}$$

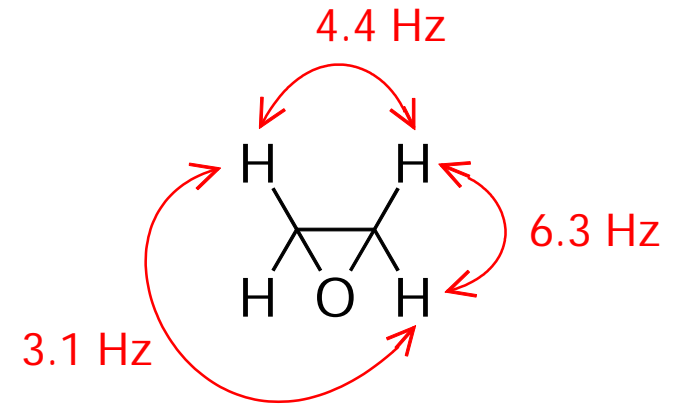
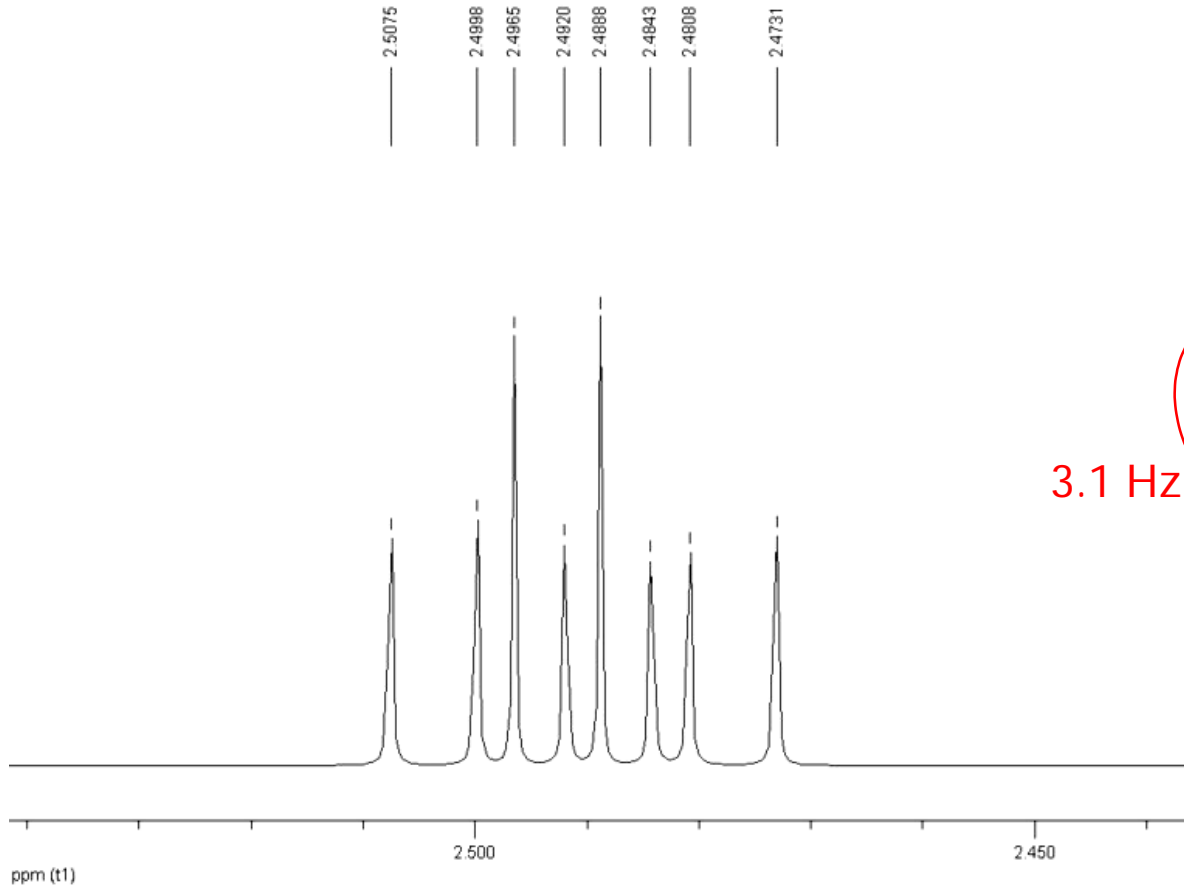
- Wichtig: magnetisch äquivalente Kerne sind immer auch chemisch äquivalent!
Chemisch äquivalente Kerne müssen nicht unbedingt magnetisch äquivalent sein.
Kerne, die nicht chemisch äquivalent sind, sind auch nicht magnetisch äquivalent!
Die Kopplung zwischen magnetisch äquivalenten Kernen ist im Spektrum nicht zu sehen.
- Nomenklatur: Zwei Kerne, die chemisch äquivalent sind, nicht aber magnetisch äquivalent, werden durch den gleichen Buchstaben symbolisiert, wobei einer einen Strich erhält.
- Beispiele: 1) die H-Atome einer Methylgruppe sind auf Grund der schnellen Rotation um die C-C-Einfachbindung immer chemisch und magnetisch äquivalent.



- 2) die H-Atome in 1,1-Difluorethen sind chemisch äquivalent, aber nicht magnetisch äquivalent. $\delta(H^1) = \delta(H^2) = 3,81$ ppm.



- 3) alle H-Atome in Ethylenoxid sind chemisch äquivalent, aber nicht magnetisch äquivalent. $\delta(H^1) = \delta(H^2) = \delta(H^3) = \delta(H^4) = 2,49$ ppm.



AA'A''A'''-System

- Wichtig: Chemisch äquivalente, aber nicht magnetisch äquivalente Kerne ergeben immer ein (Teil)-Spektrum 2. Ordnung.

- Ob zwei Kerne chemisch äquivalent sind und ob sie magnetisch äquivalent sind, hängt mit der Molekülsymmetrie zusammen.
- Wenn man zwei Kerne H^1 und H^2 nur durch eine Symmetrioperation 1. Ordnung (c_n) ineinander überführen kann, dann bezeichnet man H^1 und H^2 als homotop.
- Wenn man zwei Kerne H^1 und H^2 nur durch eine Symmetrioperation zweiter Ordnung (σ , i , s_n) ineinander überführen kann, dann bezeichnet man H^1 und H^2 als enantiotop.
- Wenn man zwei Kerne H^1 und H^2 durch keine Symmetrioperation ineinander überführen kann, dann bezeichnet man H^1 und H^2 als diastereotop.
- Homotope und enantiotopie Kerne sind immer chemisch äquivalent und können im NMR-Spektrum nicht unterschieden werden. Sie können magnetisch äquivalent sein, müssen es aber nicht.
- Diastereotope Kerne sind weder chemisch noch magnetisch äquivalent und können im Spektrum unterschieden werden.

3.5. Amine

- Die chemische Verschiebung von CH_2 - und CH -Gruppen, die direkt mit dem Stickstoff verknüpft sind, erscheinen auf Grund der Elektronegativität von N im ^1H -NMR-Spektrum zwischen 2 ppm und 3 ppm (gelegentlich auch bis zu 4,5 ppm). Die chemische Verschiebung kann näherungsweise durch Inkrementrechnung bestimmt werden.
- Die chemische Verschiebung des Amin-Protons liegt zwischen 0,5 ppm und ca. 4 ppm.
- $\delta(\text{N-H})$ hängt ab
 - a) vom Lösungsmittel
 - b) von der Konzentration des Alkohols
 - c) von der Temperatur
 - d) von Verunreinigungen im Lösungsmittel
- Man erkennt **N-H**-Protonen oft an sehr breiten Signalen.
- In D_2O , CD_3OD , aber auch Aceton- d_6 oder DMSO-d_6 findet teilweiser oder vollständiger H-D-Austausch statt. **N-H** \rightarrow **N-D**.

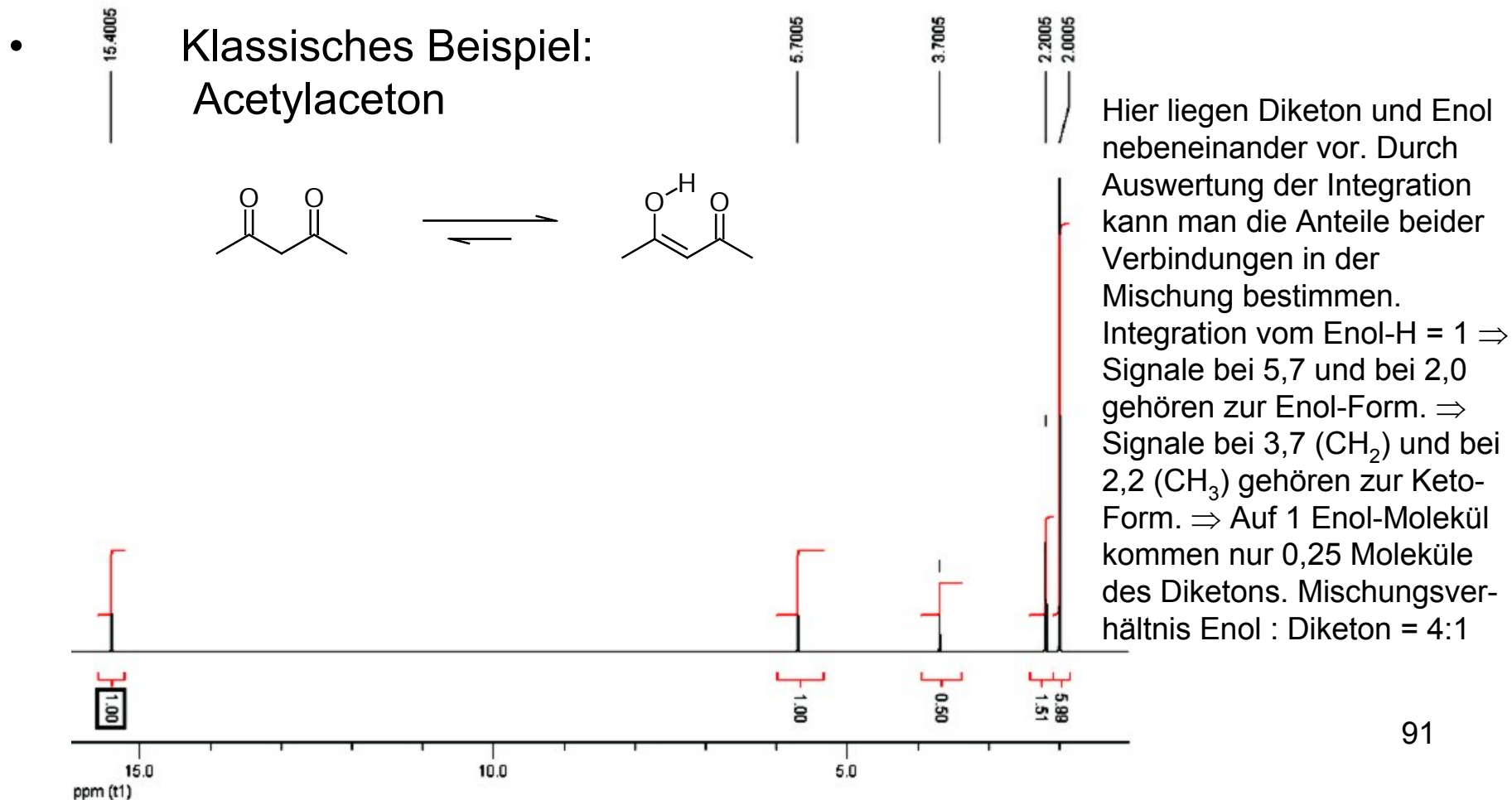
3.6. Aldehyde und Ketone

3.6.1. Chemische Verschiebung

- Die chemische Verschiebung von CH_2 - und CH -Gruppen, die sich in α -Position zur Carbonylgruppe befinden, liegt bei 2 – 2,5 ppm (\rightarrow Inkrementrechnung).
- Das Aldehyd-Proton liegt zwischen 9 und 10 ppm. Wird die Aldehydgruppe in ein Acetal überführt, dann liegt das Acetal-H zwischen 4 und 6 ppm.
- Diese chemischen Verschiebungswerte gelten auch für die Stickstoffanaloga von Aldehyden und Ketonen (Imine, Oxime, Hydrazone, Semicarbazone).
- Aldehyd-H- und Acetal-H-Atome koppeln üblicherweise mit α - CH_2 - und α - CH -Gruppen. Die Kopplungskonstanten liegen oft bei Werten um 7Hz, können aber auch deutlich kleiner sein.
- Bei Carbonylverbindungen kann man unter bestimmten Bedingungen Keto-Enol-Tautomerie im ^1H -NMR-Spektrum beobachten.

3.6.2. Keto-Enol-Tautomerie

- Enol-OH-Protonen liegen im ^1H -NMR-Spektrum zwischen 10 und 16 ppm, manchmal auch höher.
- Die Enol-Form erkennt man nur dann im ^1H -NMR-Spektrum, wenn sie zu mehr als 1% in der Probe vorliegt.



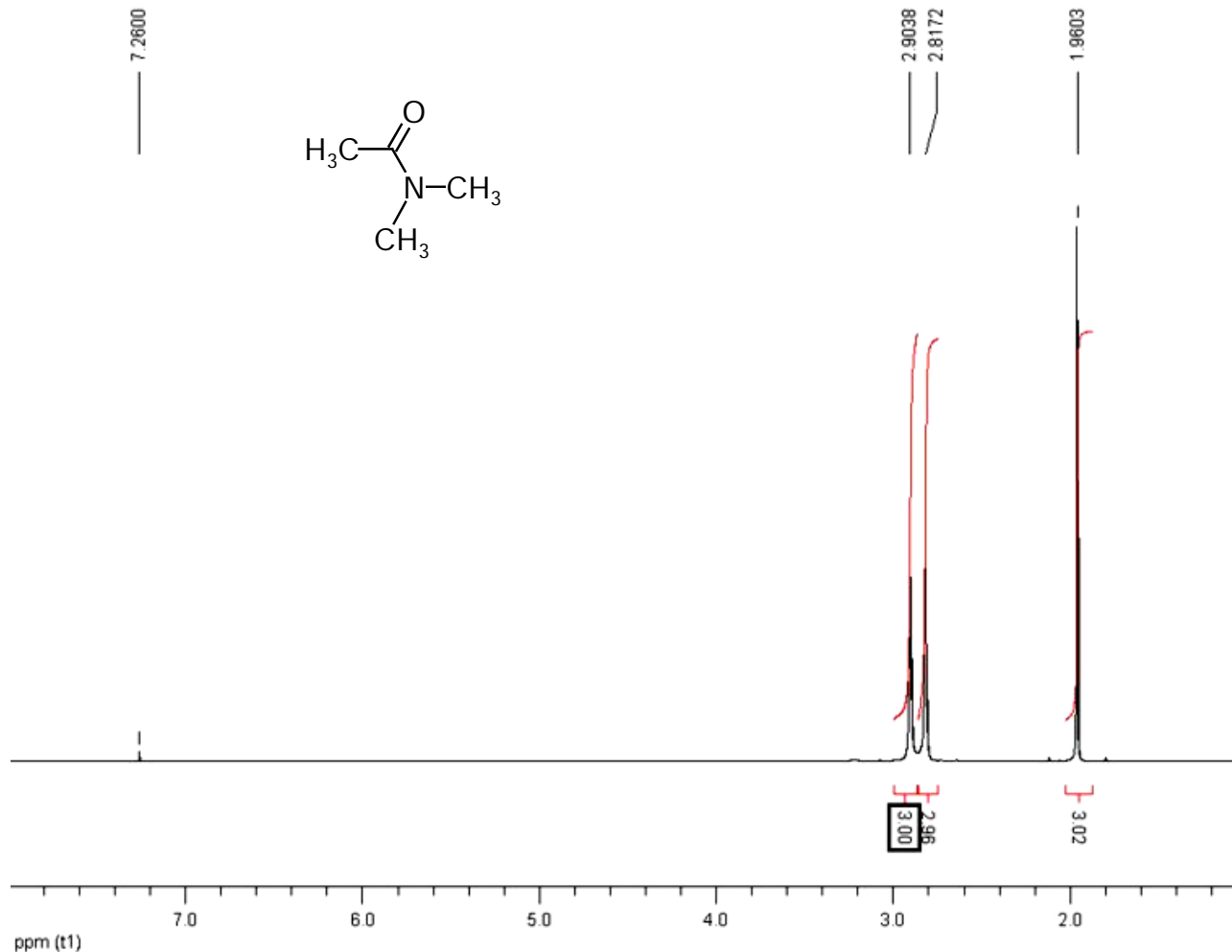
3.7. Carbonsäuren und Carbonsäurederivate

3.7.1. Chemische Verschiebung

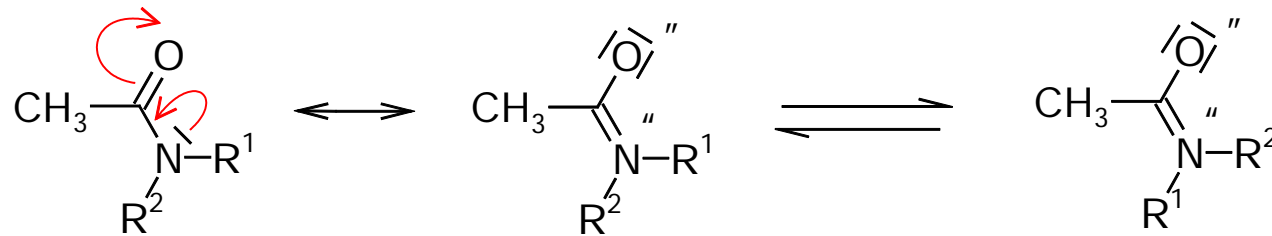
- Die chemische Verschiebung von CH_2 - und CH -Gruppen, die sich in α -Position zur Carbonylgruppe befinden, liegt bei 2 – 2,5 ppm (Anhydride, Säurehalogenide, Ester, Amide) und bei 2-3 ppm bei Nitrilen.
- Das Carbonsäure-Proton erscheint zwischen 11 und 12 ppm. Durch elektronenziehende Substituenten in α -Position wird dieser Wert vergrößert. Üblicherweise erscheint es als breites Signal.
- Auf Grund der Azidität von Carbonsäuren wird das Säure-H in aziden Lösungsmitteln (Aceton- d_6 , DMSO- d_6 , Methanol- d_4 , D_2O) durch Deuterium ausgetauscht.
- Die chemische Verschiebung von α - CH_2 -Gruppen oder α - CH -Gruppen in Carbonsäurederivaten kann durch Inkrementrechnung abgeschätzt werden.

3.7.2. Eingeschränkte Rotation bei Amiden

- In Amiden zeigt die C-N-Bindung partiellen Doppelbindungscharakter. Deshalb beobachtet man im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Amiden zwei Signale für die Alkylgruppen am N.



- In Amiden mit 2 verschiedenen Alkylgruppen beobachtet man oft 4 Signale für die Alkyl-Hs.



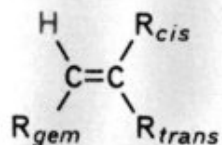
- R^1 und R^2 sind chemisch nicht äquivalent.
- Nimmt man das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei erhöhter Temperatur auf, dann werden die Linien immer breiter und schließlich reicht die thermische Energie aus, um die Rotation anzuregen. Dann „sieht“ das NMR-Spektrometer nur noch ein zeitliches Mittel zwischen beiden Formen und die Linien fallen zu einer Linie zusammen (Peakkoaleszenz).
- Das N-H-Proton von Amiden (falls vorhanden) kommt auf Grund der positiven Partiaalladung zwischen 5 und 9 ppm, oft als sehr breites Signal. Die genaue Lage hängt von der Konzentration, von der Temperatur, vom Lösungsmittel und von evtl. vorhandenen Verunreinigungen ab. In aziden Lösungsmitteln findet H-D-Austausch statt.

3.8. Alkene

3.8.1. Chemische Verschiebung und Inkrementrechnung

- Protonen, die an sp^2 -hybridisierte C-Atome gebunden sind, zeigen prinzipiell andere chemische Verschiebungen als Protonen an sp^3 -hybridisierten C-Atomen.
- Olefinische Protonen kommen im Spektrum zwischen 4 und 7 ppm. Je nach Substituenten können diese Werte auch leicht über- oder unterschritten werden.
- Die chemische Verschiebung von Protonen an Doppelbindungen kann durch Inkrementrechnung abgeschätzt werden.
- Die Doppelbindung beeinflusst die chemische Verschiebung von Protonen von benachbarten CH_2 - und CH -Gruppen. Allylische Hs treten im Spektrum zwischen 1,6 und 2,6 ppm auf ($\delta(CH_3) < \delta(CH_2) < \delta(CH)$).

• Inkrementsystem für Alkene



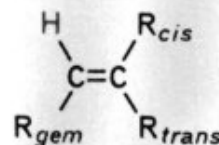
$$\delta = 5,25 + I_{gem} + I_{cis} + I_{trans}$$

Substituent

Inkremete

	I_{gem}	I_{cis}	I_{trans}
—H	0	0	0
—Alkyl	0,45	−0,22	−0,28
—Alkyl-Ring*	0,69	−0,25	−0,28
—CH ₂ -Aryl	1,05	−0,29	−0,32
—CH ₂ OR	0,64	−0,01	−0,02
—CH ₂ NR ₂	0,58	−0,10	−0,08
—CH ₂ —Hal	0,70	0,11	−0,04
—CH ₂ —CO—R	0,69	−0,08	−0,06
—C(R)=CR ₂ (Dien)	1,00	−0,09	−0,23
(längere Konjugation)	1,24	0,02	−0,05
—C≡C—	0,47	0,38	0,12
—Aryl	1,38	0,36	−0,07

—CHO	1,02	0,95	1,17
—CO—R (Enon)	1,10	1,12	0,87
(längere Konjugation)	1,06	0,91	0,74
—CO—OH (Encarbonsäure)	0,97	1,41	0,71
(längere Konjugation)	0,80	0,98	0,32
—CO—OR (α,β-ungesättigter Ester)	0,80	1,18	0,55
(längere Konjugation)	0,78	1,01	0,46
—CO—NR ₂	1,37	0,98	0,46
—CO—Cl	1,11	1,46	1,01
—C≡N	0,27	0,75	0,55



$$\delta = 5,25 + I_{gem} + I_{cis} + I_{trans}$$

Substituent

Inkremete

	I_{gem}	I_{cis}	I_{trans}
—OR (gesättigt)	1,22	−1,07	−1,21
—OR (andere)	1,21	−0,60	−1,00
—O—CO—R	2,11	−0,35	−0,64

—S—R	1,11	−0,29	−0,13
—SO ₂ —R	1,55	1,16	0,93

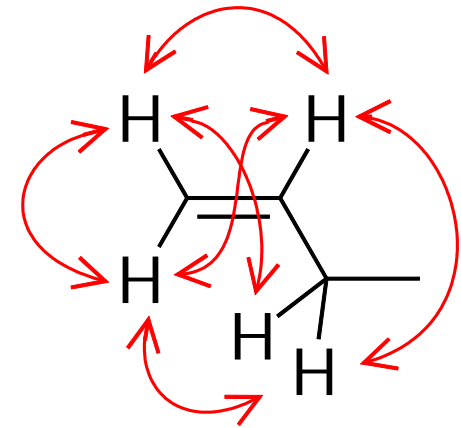
—NR ₂ (gesättigt)	0,80	−1,26	−1,21
—NR ₂ (andere)	1,17	−0,53	−0,99
—N—CO—R	2,08	−0,57	−0,72
—NO ₂	1,87	1,32	0,62

—F	1,54	−0,40	−1,02
—Cl	1,08	0,18	0,13
—Br	1,07	0,45	0,55
—I	1,14	0,81	0,88

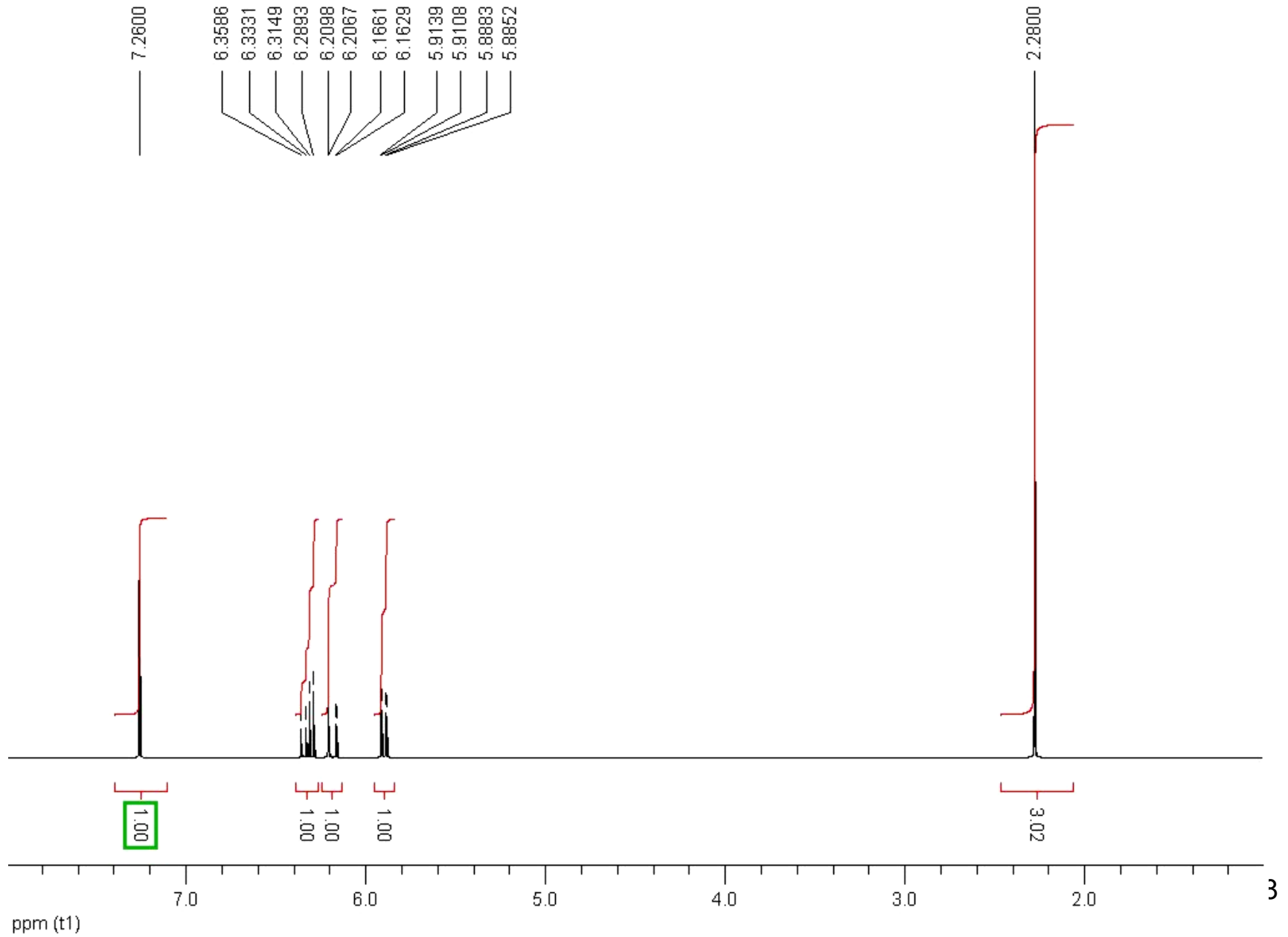
* Hierbei befindet sich die Doppelbindung in einem Fünf- oder Sechsring

3.8.2. Kopplungskonstanten

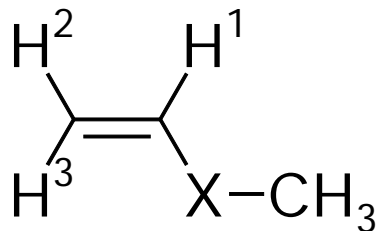
- Die Kopplungskonstanten hängen von der Stellung der Protonen an der Doppelbindung ab.
- ${}^3J_{\text{trans}}$ liegt zwischen 10 und 20 Hz
- ${}^3J_{\text{cis}}$ liegt zwischen 5 und 12 Hz
- ${}^3J_{\text{allyl}}$ liegt zwischen 6 und 10 Hz
- ${}^2J_{\text{gem}}$ liegt zwischen 0 und 3 Hz
- ${}^4J_{\text{allyl}}$ liegt zwischen 0 und 3 Hz. Der zweite Fall, bei dem man 4J -Kopplungen erkennen kann.
- Wichtig: Bei falscher Zuordnung von chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten kommt man zu widersprüchlichen Ergebnissen.



- Ausführliches Beispiel



- Wir erkennen folgende Signale:
 - 1) 2,28 ppm, Singulett, 3 Hs \Rightarrow Methylgruppe neben quartärem C
 - 2) 5.90 ppm, dd, 1 H \Rightarrow olefinisches H
 - 3) 6,19 ppm, dd, 1 H \Rightarrow olefinisches H
 - 4) 6,32 ppm, dd, 1H \Rightarrow olefinisches H
- 3 Olefinische Hs \Rightarrow endständige Doppelbindung
 \Rightarrow Strukturvorschlag:



- Um herauszufinden, was X sein könnte, können wir die Inkrementrechnung benutzen.

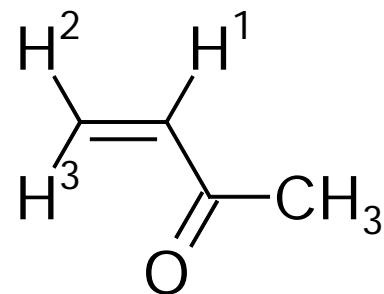
$$5,25 + I_1 = 5,90 \quad \Leftrightarrow \quad I_1 = 0,65$$

$$5,25 + I_2 = 6,19 \quad \Leftrightarrow \quad I_2 = 0,94$$

$$5,25 + I_3 = 6,32 \quad \Leftrightarrow \quad I_3 = 1,07$$

- Wir müssen also in der Inkrementtabelle nach einem Substituenten suchen, der näherungsweise die Inkremente 1.07, 0.94 und 0.65 besitzt. Am besten passt eine Ketogruppe (Enon, längere Konjugation).

- Vollständiger Strukturvorschlag:



- Zur Zuordnung der einzelnen Hs zu den Signalen nutzen wir die Inkrementrechnung für Enone:

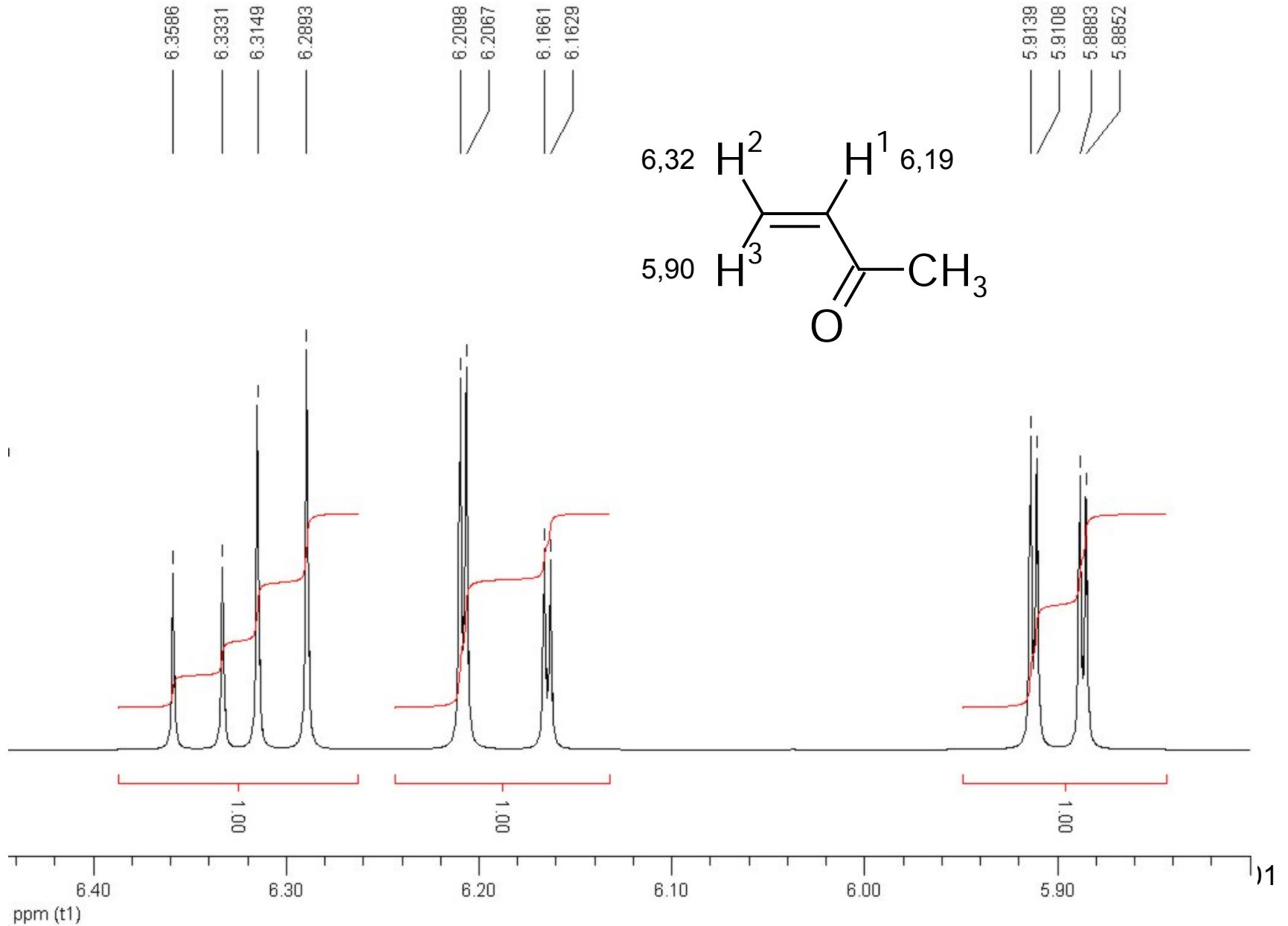
$$\delta(H^1) = 5,25 + 0(H^2) + 0(H^3) + 1,10 = 6,35 \quad \text{exp. } 6,19$$

$$\delta(H^2) = 5,25 + 0(H^1) + 0(H^3) + 1,12 = 6,37 \quad \text{exp. } 6,32$$

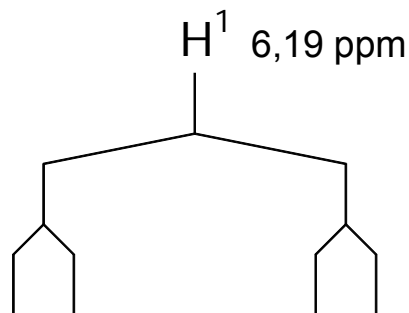
$$\delta(H^3) = 5,25 + 0(H^1) + 0(H^2) + 0,87 = 6,12 \quad \text{exp. } 5,90$$

- Vorsicht! Die berechneten δ -Werte liegen sehr dicht beieinander, so daß hier keine genauen Aussagen möglich sind!!!

- Überprüfen anhand der Kopplungskonstanten

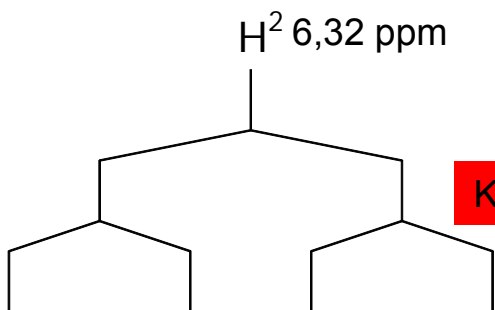


- Überprüfen anhand der Kopplungskonstanten



Kopplung mit H³ ${}^3J_{H1-H3} = 17.5 \text{ Hz}$

Kopplung mit H² ${}^3J_{H1-H2} = 1.0 \text{ Hz}$ ← passt nicht zu cis-Kopplung

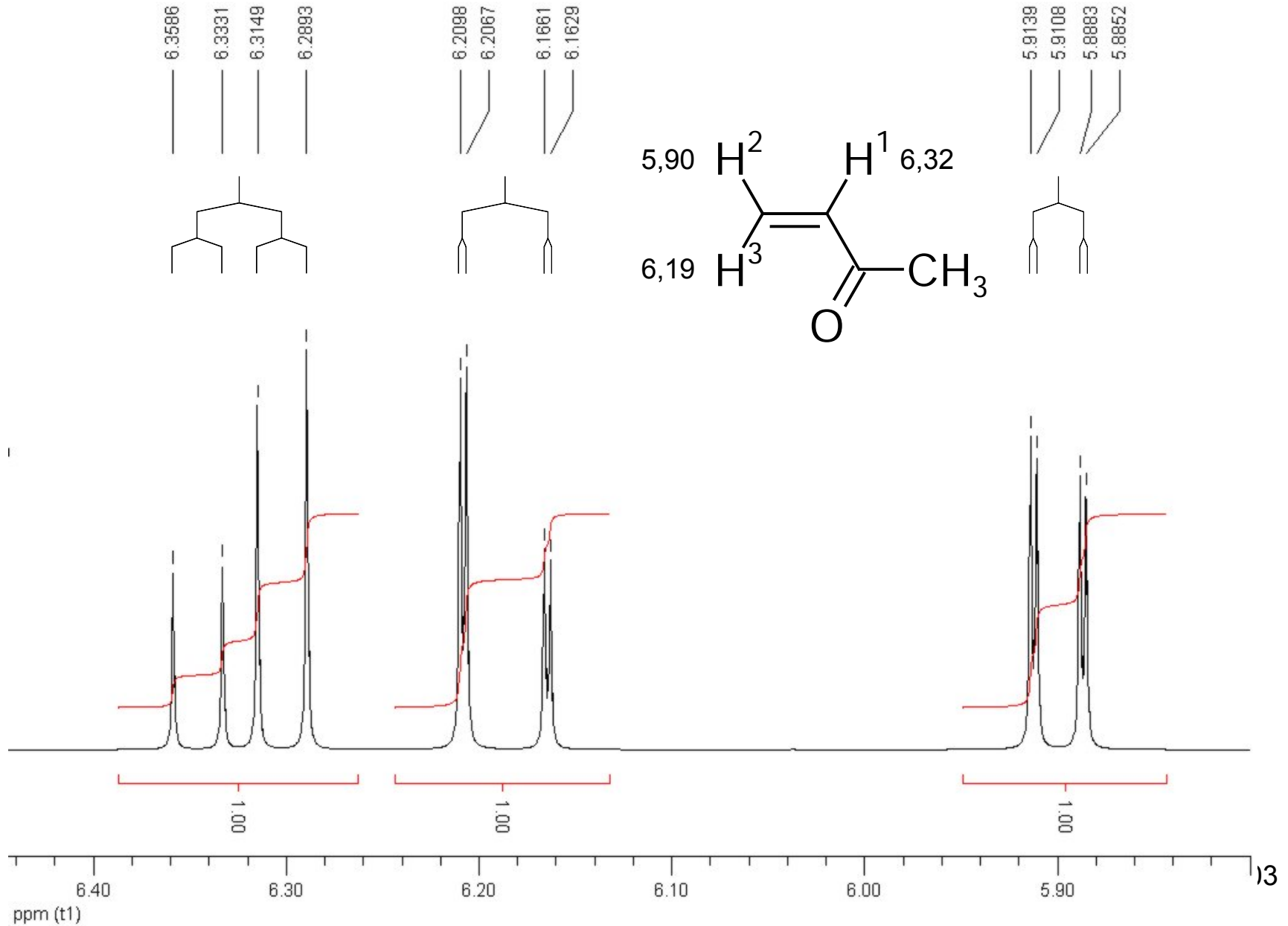


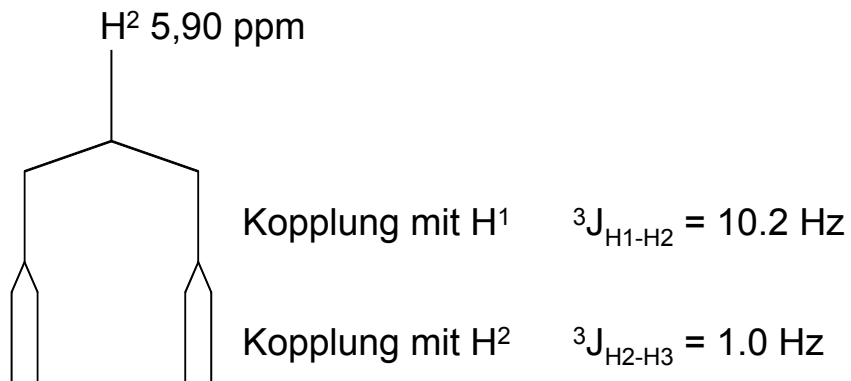
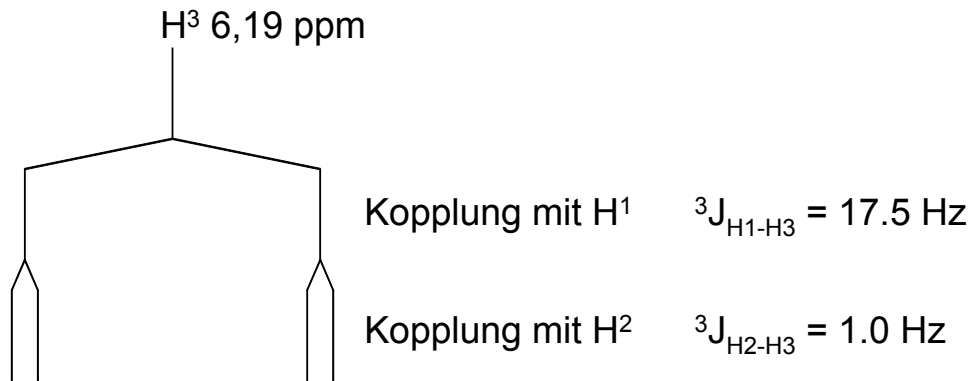
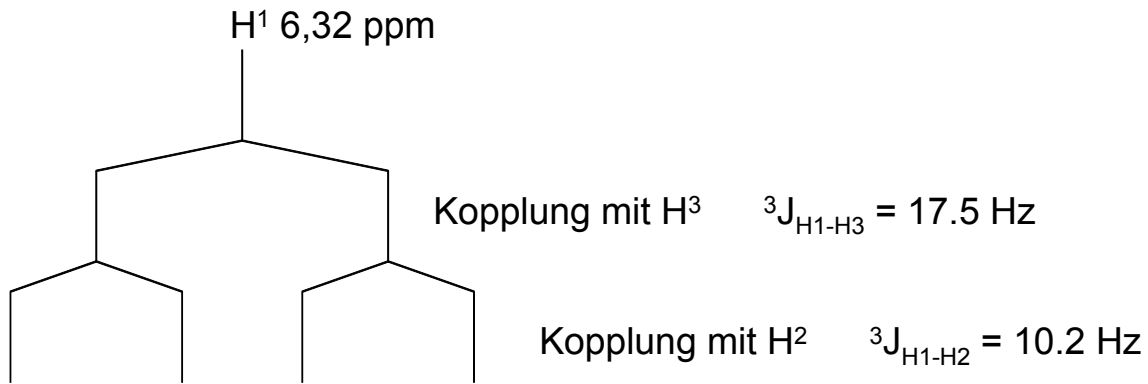
Kopplung mit H¹ ${}^3J_{H1-H2} = 17.5 \text{ Hz}$ ← steht im Widerspruch zu oben!!!

Kopplung mit H³ ${}^3J_{H2-H3} = 10.2 \text{ Hz}$ ← passt nicht zu geminaler Kopplung

- Wenn widersprüchliche Ergebnisse auftreten, dann wurde bei der Zuordnung der Signale zu den einzelnen Hs etwas falsch gemacht.
- Wenn man eine in sich schlüssige Interpretation hat, dann ist der Strukturvorschlag richtig oder zumindest sinnvoll.

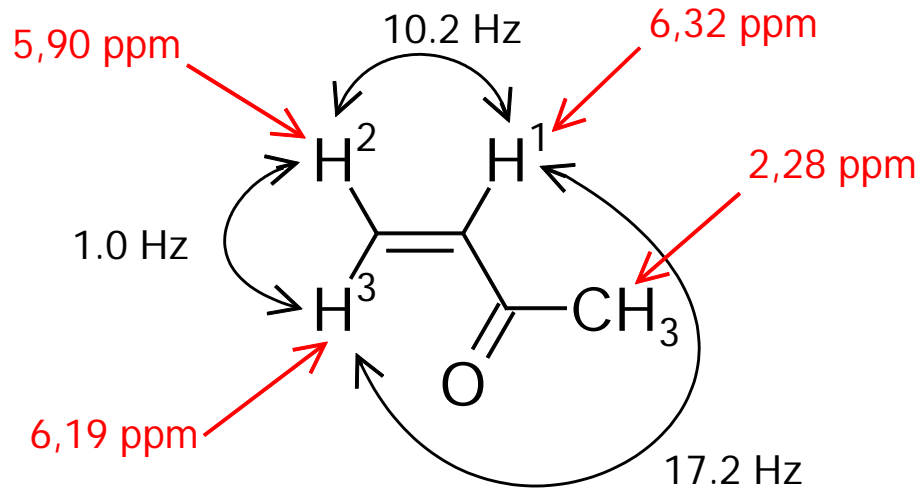
- Neue Zuordnung:





keine Widersprüche
 \Rightarrow alles o.k.
 \Rightarrow sinnvolle Struktur

• Ergebnis:



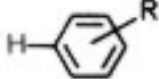
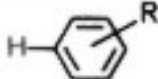
- Methylvinylketon ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ in ppm): 6,32 (dd, J = 17.4 Hz, 10.2 Hz, 1 H, H¹); 6,19 (dd, J = 17.5 Hz, 1.0 Hz, 1 H, H³); 5.90 (dd, J = 10.2 Hz, 1.0 Hz, 1 H, H²); 2,28 (s, 3 H, H⁴).
- Spinsystem: AMX und Z₃.

3.9. Aromaten

3.9.1. Chemische Verschiebung, Ringstromeffekt und Inkrementrechnung

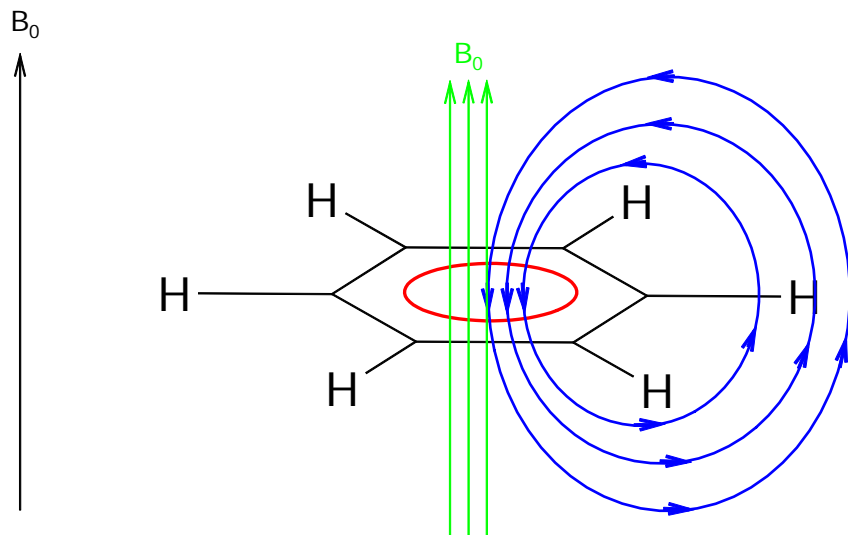
- Protonen von Aromaten sitzen, wie bei Alkenen, auch an sp^2 -hybridisierte C-Atomen.
- Aromatische Protonen kommen im Spektrum zwischen 7 und 9 ppm. Je nach Substituenten können diese Werte auch leicht über- oder unterschritten werden.
- Die chemische Verschiebung von Protonen an Aromaten kann durch Inkrementrechnung abgeschätzt werden.
- Der Aromat beeinflusst die chemische Verschiebung von Protonen von benachbarten CH_2 - und CH -Gruppen. Benzylische Hs treten im Spektrum zwischen 2 und 3 ppm auf ($\delta(CH_3) < \delta(CH_2) < \delta(CH)$).

• Inkrementtabelle für Aromaten

$\delta = 7,26 + \Sigma I$				$\delta = 7,26 + \Sigma I$			
							
Substituent	I_{ortho}	I_{meta}	I_{para}	Substituent	I_{ortho}	I_{meta}	I_{para}
-H	0	0	0	-SH	-0,08	-0,16	-0,22
-CH ₃	-0,18	-0,10	-0,20	-SCH ₃	-0,08	-0,10	-0,24
-CH ₂ CH ₃	-0,15	-0,06	-0,18	-S-C ₆ H ₅	0,06	-0,09	-0,15
-CH(CH ₃) ₂	-0,13	-0,08	-0,18	-SO ₂ -OH	0,64	0,26	0,36
-C(CH ₃) ₃	0,02	-0,09	-0,22	-SO ₂ -NH ₂	0,66	0,26	0,36
-CH ₂ Cl	0,00	0,01	0,00	-----			
-CH ₂ OH	-0,07	-0,07	-0,07	-OH	-0,56	-0,12	-0,45
-CH ₂ NH ₂	0,01	0,01	0,01	-OCH ₃	-0,48	-0,09	-0,44
-CH=CH ₂	0,06	-0,03	-0,10	-OCH ₂ -CH ₃	-0,46	-0,10	-0,43
-C≡CH	0,15	-0,02	-0,01	-O-C ₆ H ₅	-0,29	-0,05	-0,23
-C ₆ H ₅	0,30	0,12	0,10	-O-CO-CH ₃	-0,25	0,03	-0,13
-----				-O-CO-C ₆ H ₅	-0,09	0,09	-0,08
-CHO	0,56	0,22	0,29	-F	-0,26	0,00	-0,20
-CO-CH ₃	0,62	0,14	0,21	-Cl	0,03	-0,02	-0,09
-CO-CH ₂ -CH ₃	0,63	0,13	0,20	-Br	0,18	-0,08	-0,04
-CO-C ₆ H ₅	0,47	0,13	0,22	-I	0,39	-0,21	-0,03
-COOH	0,85	0,18	0,25				
-COOCH ₃	0,71	0,11	0,21				
-CO-O-C ₆ H ₅	0,90	0,17	0,27				
-CO-NH ₂	0,61	0,10	0,17				
-COCl	0,84	0,20	0,36				
-CN	0,36	0,18	0,28				

-NH ₂	-0,75	-0,25	-0,65				
-NH-CH ₃	-0,80	-0,22	-0,68				
-N(CH ₃) ₂	-0,66	-0,18	-0,67				
-N ⁺ (CH ₃) ₃ I ⁻	0,69	0,36	0,31				
-NH-COCH ₃	0,12	-0,07	-0,28				
-NO	0,58	0,31	0,37				
-NO ₂	0,95	0,26	0,38				

- Grund für die erhöhte chemische Verschiebung im Vergleich zu olefinischen Protonen: Ringstromeffekt



Äußeres Magnetfeld

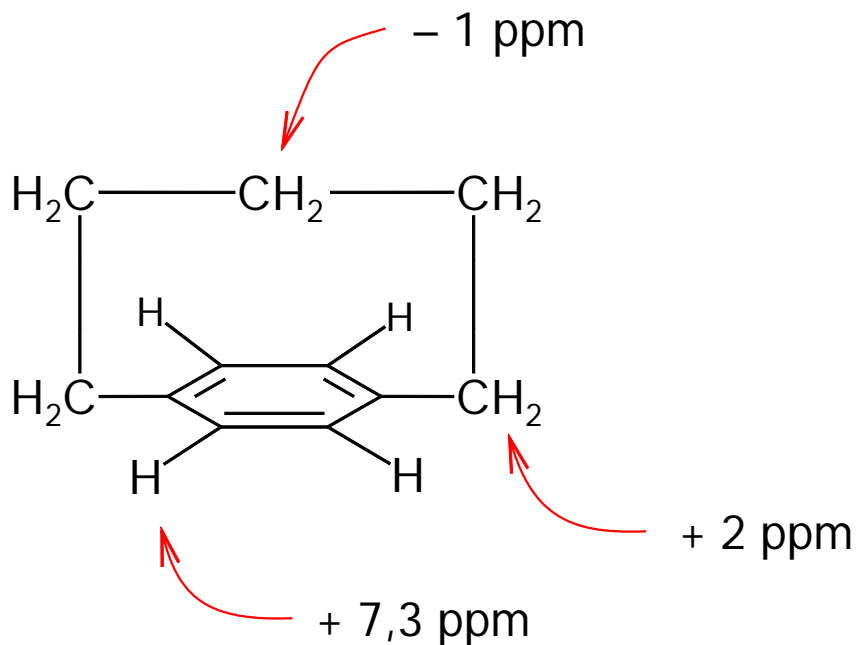
Ringstrom im π -System

Induziertes Magnetfeld

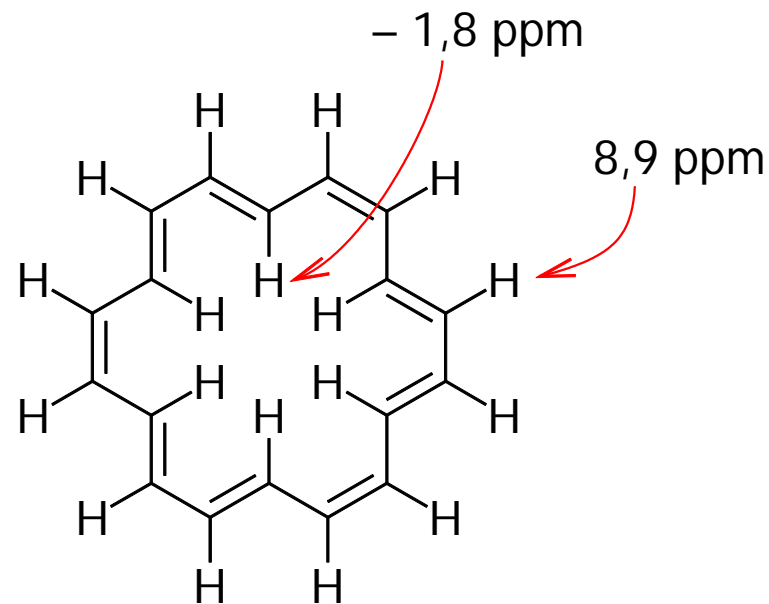
Durch das induzierte Magnetfeld wird das äußere B_0 *innen* im Benzolring abgeschwächt, *außen* jedoch verstärkt!

- Im Magnetfeld wird im cyclisch konjugierten π -Elektronensextett ein Ringstrom induziert. Dieser ist nach der Lenzschen Regel so gerichtet, dass er sich mit einem Magnetfeld umgibt, der dem äußeren Magnetfeld entgegen gerichtet ist. Dadurch befinden sich die aromatischen Protonen in einem stärkeren Magnetfeld als das äußere Feld des NMR-Geräts. \Rightarrow größere chemische Verschiebung als man mit B_0 erwarten würde.

- Experimentelle Beweise für das Auftreten von Ringströmen in cyclisch-konjugierten π -Elektronensystemen im Magnetfeld:



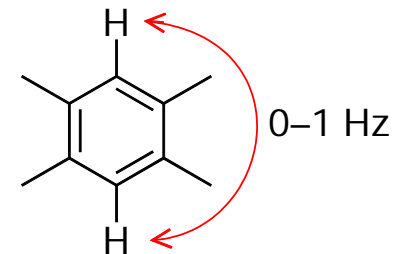
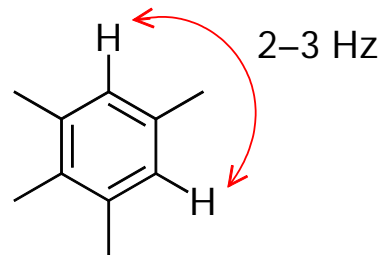
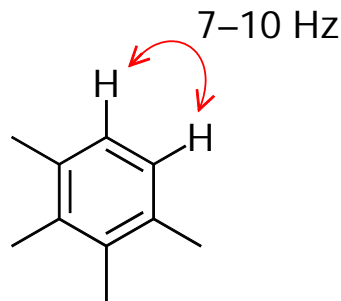
Ansa-Verbindung



[18]-Annulen

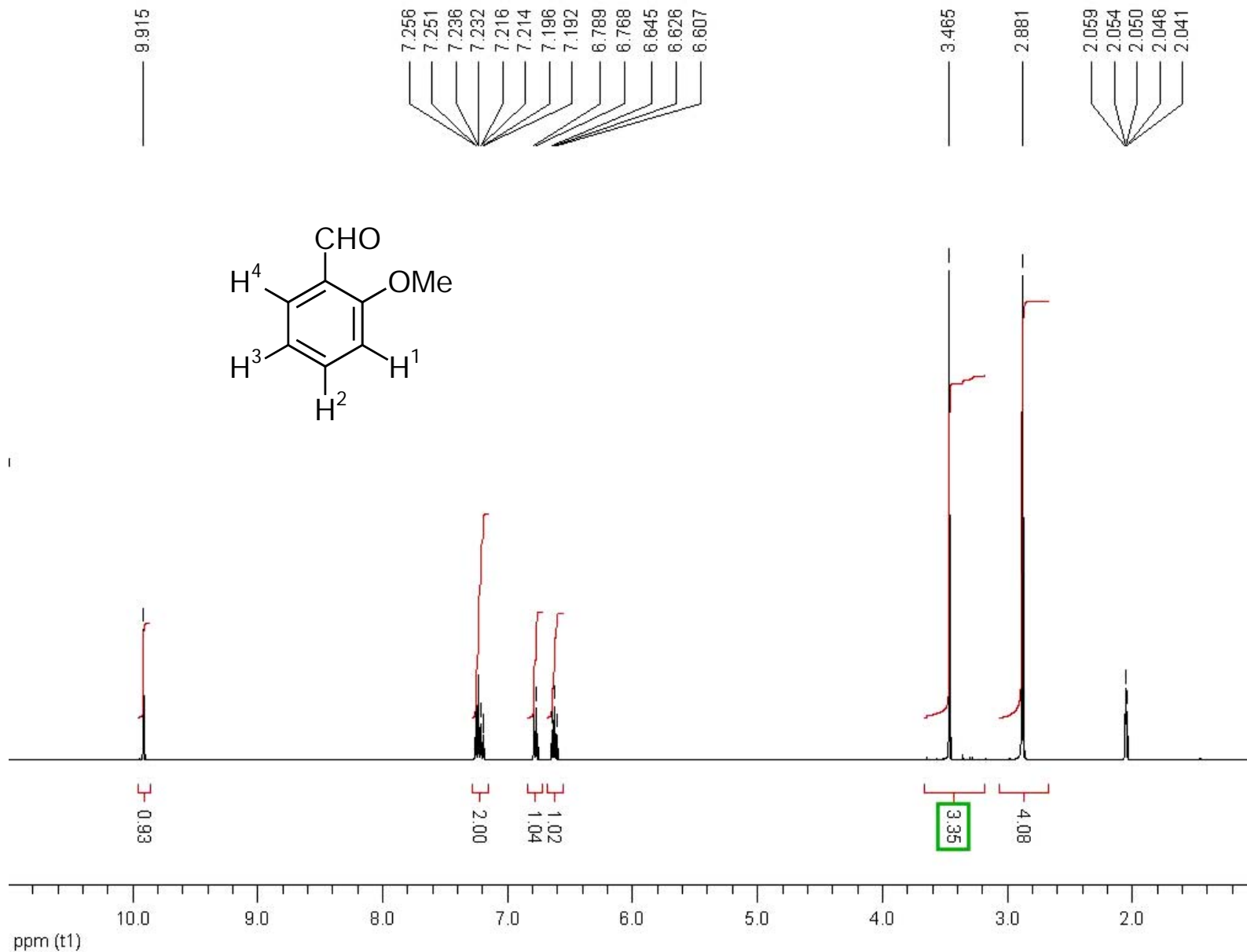
3.9.2. Kopplungskonstanten und Substitutionsmuster

- Die Kopplungskonstanten liegen bei Aromaten im Bereich von 0-10 Hz.
- Üblicherweise ist $\Delta\delta < 10\text{J}$, so dass man *immer* Spektren höherer Ordnung erhält.

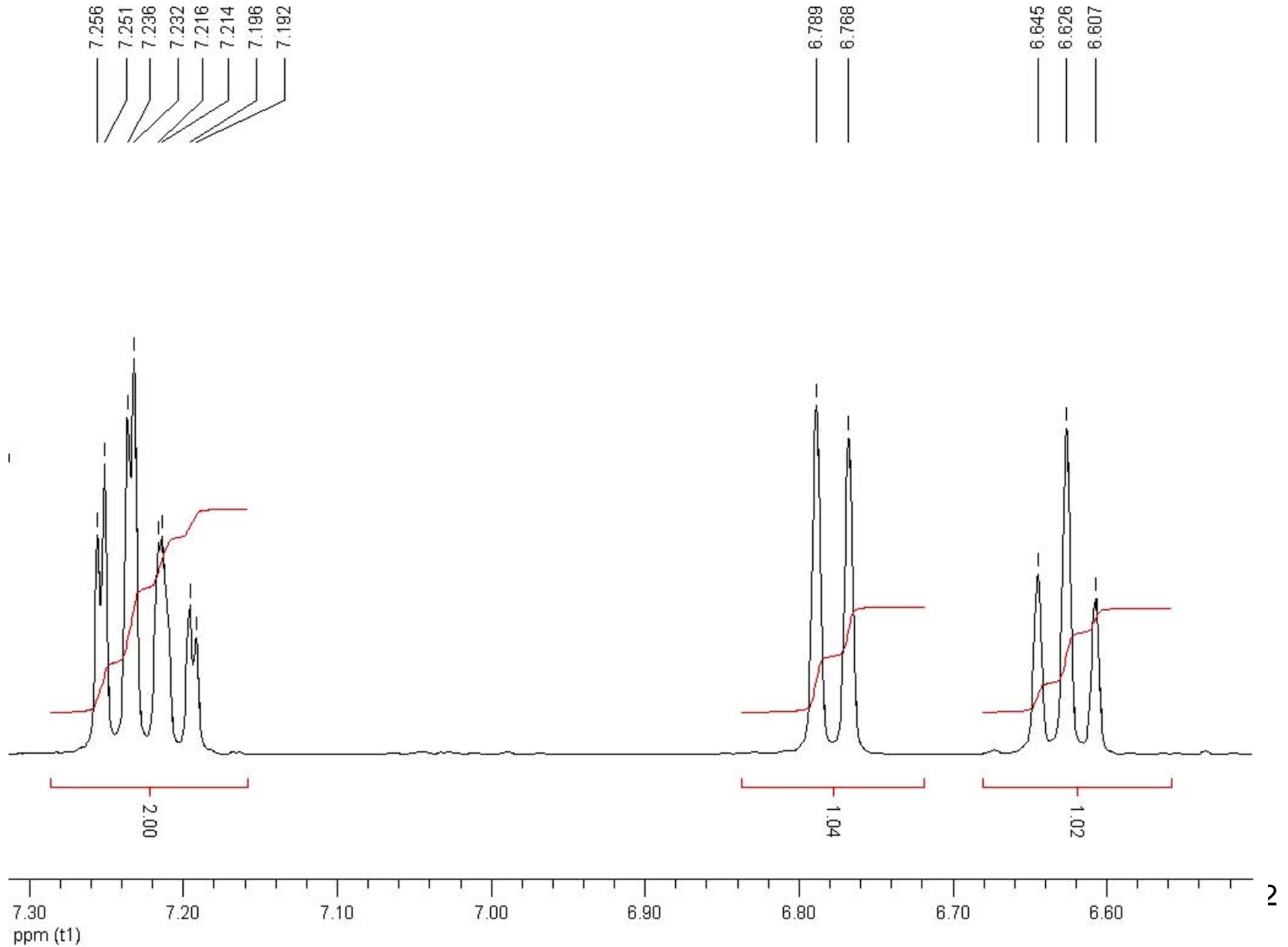


- Die Kopplungskonstanten wirken sich direkt auf die Aufspaltungsmuster der Signale aus. Linienmuster sind charakteristisch für das Substitutionsmuster der Aromaten.

• **1,2-Disubstituierte Aromaten: 2-Methoxybenzaldehyd**



- **1,2-Disubstituierte Aromaten: 2-Methoxybenzaldehyd**



- **1,2-Disubstituierte Aromaten: 2-Methoxybenzaldehyd**

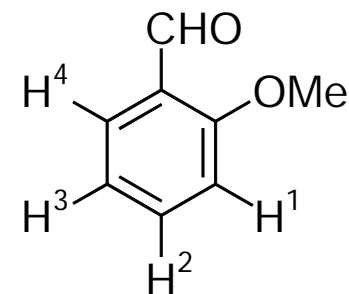
- Inkrementrechnung:

$$H^1: 7,26 + (-0,48) + 0,22 + 0 + 0 + 0 = 7,00$$

$$H^2: 7,26 + 0 + (-0,09) + 0,29 + 0 + 0 = 7,46$$

$$H^3: 7,26 + 0 + 0 + (-0,44) + 0 + 0,22 = 7,04$$

$$H^4: 7,26 + 0 + 0 + 0 + 0,56 + (-0,09) = 7,73$$



- Zuordnung **grob** über Regeln 1. Ordnung **und** Vergleich mit Inkrementrechnung

H¹: Dublett durch Kopplung mit H² ⇒ 6,77 ppm

H²: Triplett durch Kopplung mit H¹ und H³ ⇒ 7,20 ppm

H³: Triplett durch Kopplung mit H² und H⁴ ⇒ 6,63 ppm

H⁴: Dublett durch Kopplung mit H³ ⇒ 7,24 ppm

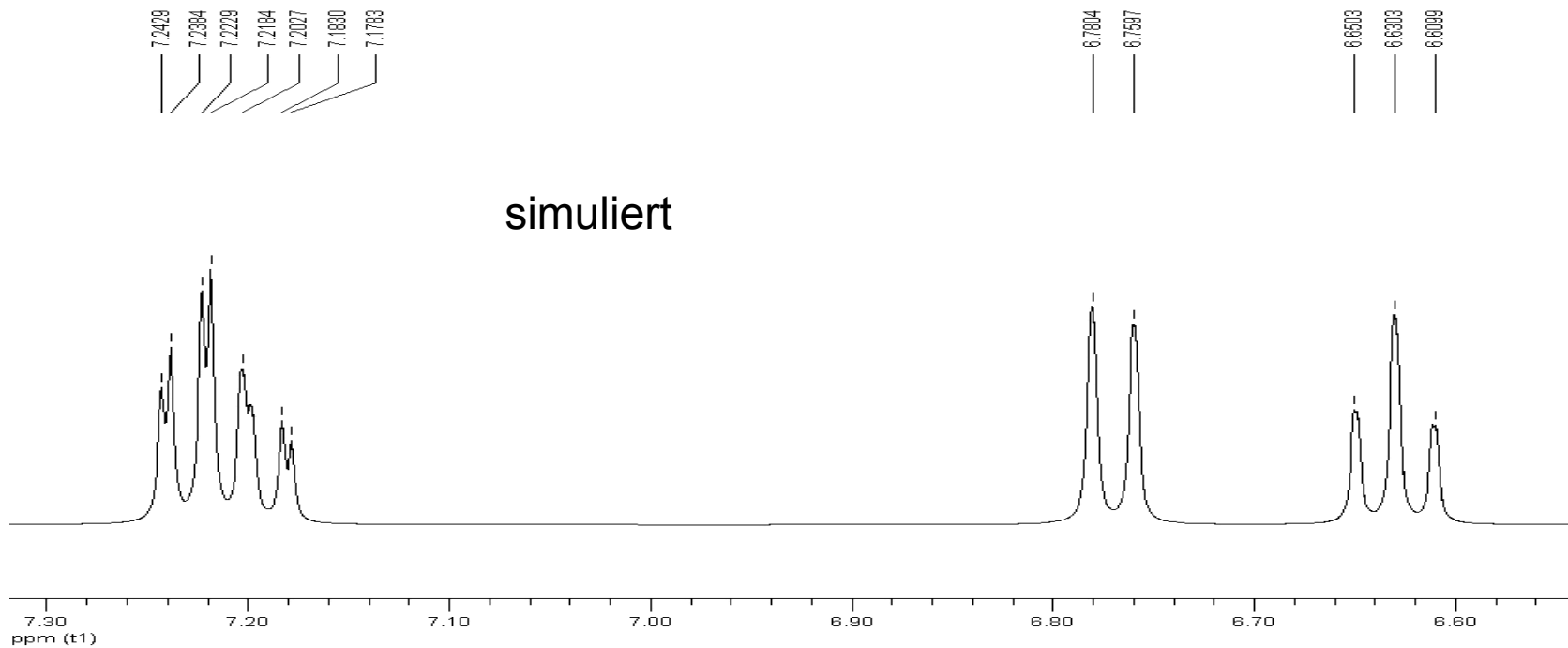
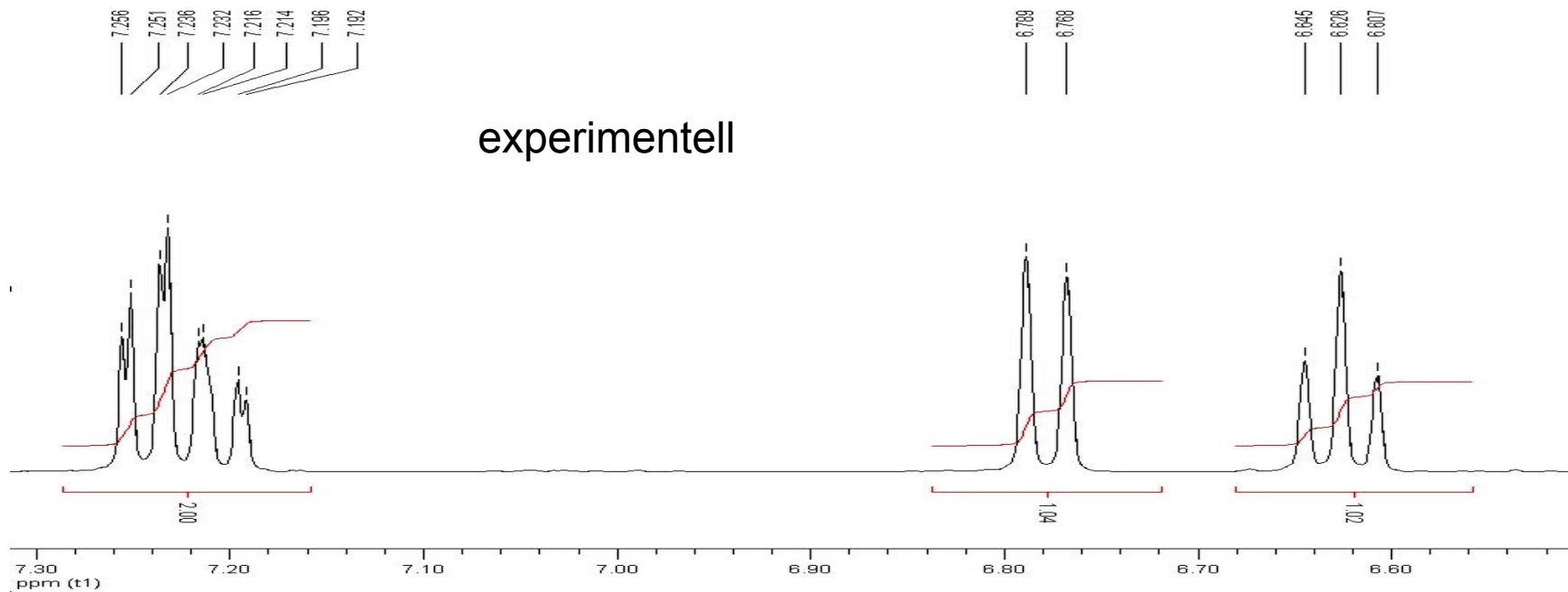
- Zuordnung (ziemlich exakt) durch Spektrensimulation

H¹: Dublett, ³J = 8,4 Hz, ⁴J = 0,9 Hz, ⁵J = 0,3 Hz, ⇒ 6,77 ppm

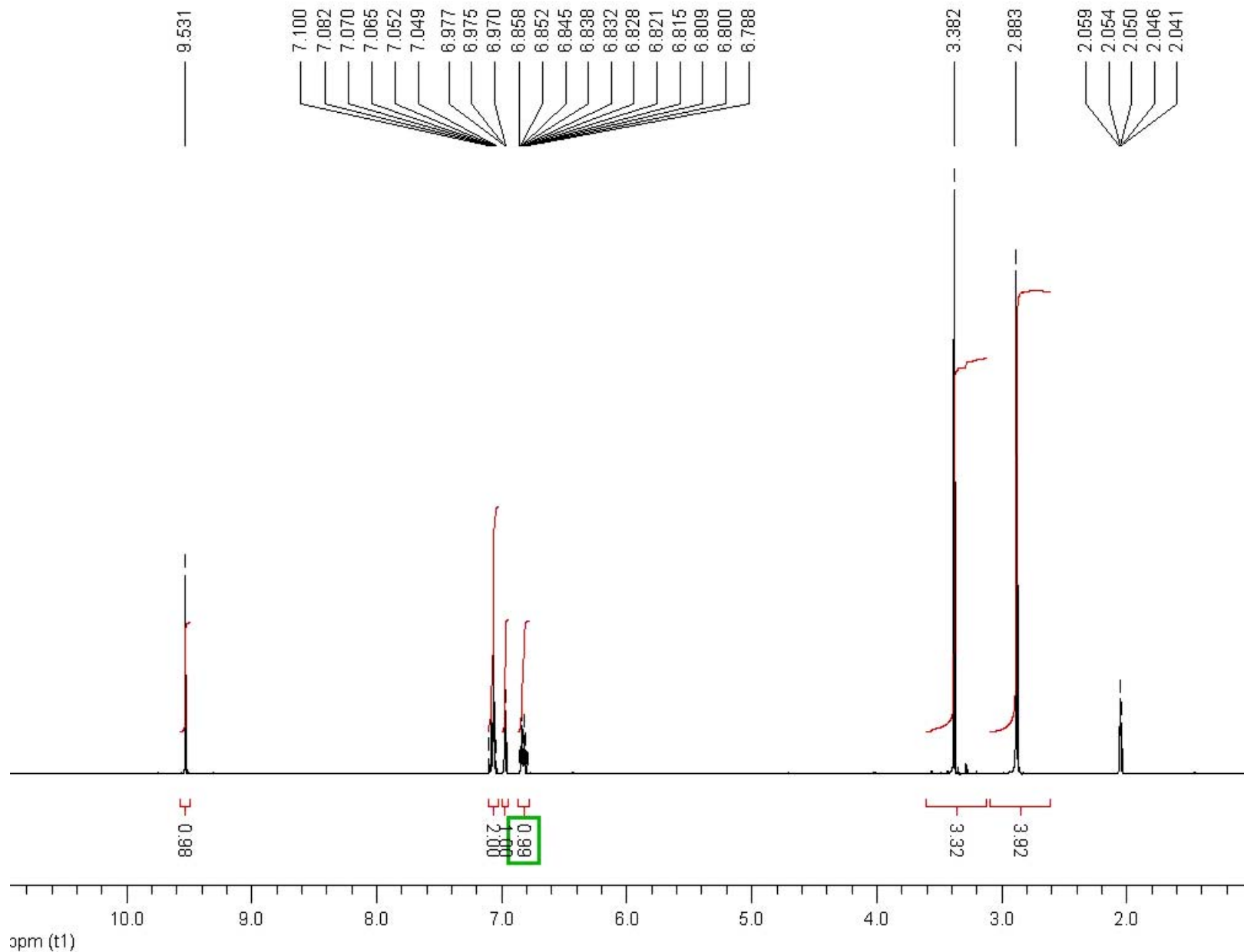
H²: Multiplett, ³J = 8,4 Hz, ³J = 7,6 Hz, ⁴J = 1,9 Hz, ⇒ 7,20 ppm

H³: Triplett, ³J = 8,0 Hz, ³J = 7,6 Hz, ⁴J = 0,9 Hz, ⇒ 6,63 ppm

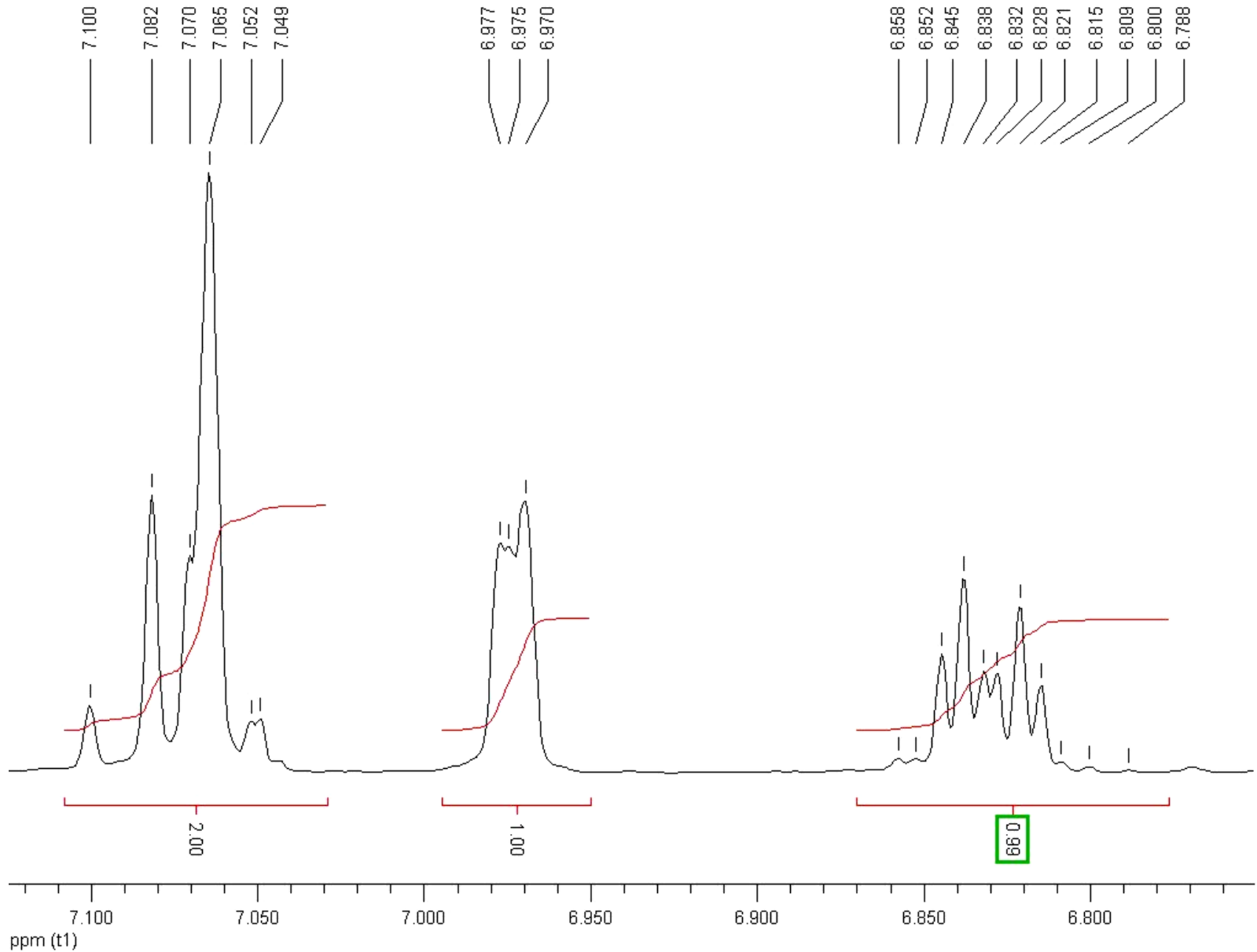
H⁴: Multiplett, ³J = 8,0 Hz, ⁴J = 1,9 Hz, ⁵J = 0,3 Hz, ⇒ 7,24 ppm



- 1,3-Disubstituierte Aromaten: 3-Methoxybenzaldehyd



• **1,3-Disubstituierte Aromaten: 3-Methoxybenzaldehyd**



- **1,3-Disubstituierte Aromaten: 3-Methoxybenzaldehyd**

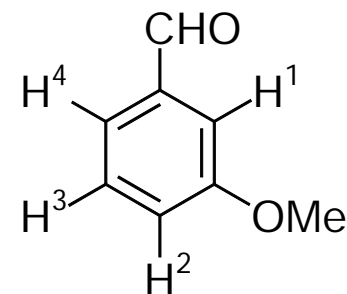
- Inkrementrechnung

$$H^1: 7,26 + 0,56 + (-0,48) + 0 + 0 + 0 = 7,34$$

$$H^2: 7,26 + (-0,48) + 0 + 0,29 + 0 + 0 = 7,07$$

$$H^3: 7,26 + 0 + 0 + (-0,09) + 0,22 + 0 = 7,39$$

$$H^4: 7,26 + 0,56 + (-0,44) + 0 + 0 + 0 = 7,38$$



- Zuordnung **grob** über Regeln 1. Ordnung **und** Vergleich mit Inkrementrechnung

H¹: Triplett durch Kopplung mit H² und H⁴ ⇒ 6,97 ppm

H²: Dublett von Triplets durch Kopplung mit H³ und H⁴ und H¹ ⇒ 6,82 ppm

H³: Triplett durch Kopplung mit H² und H⁴ ⇒ 7,08 ppm

H⁴: Dublett durch Kopplung mit H³ ⇒ 7,07 ppm

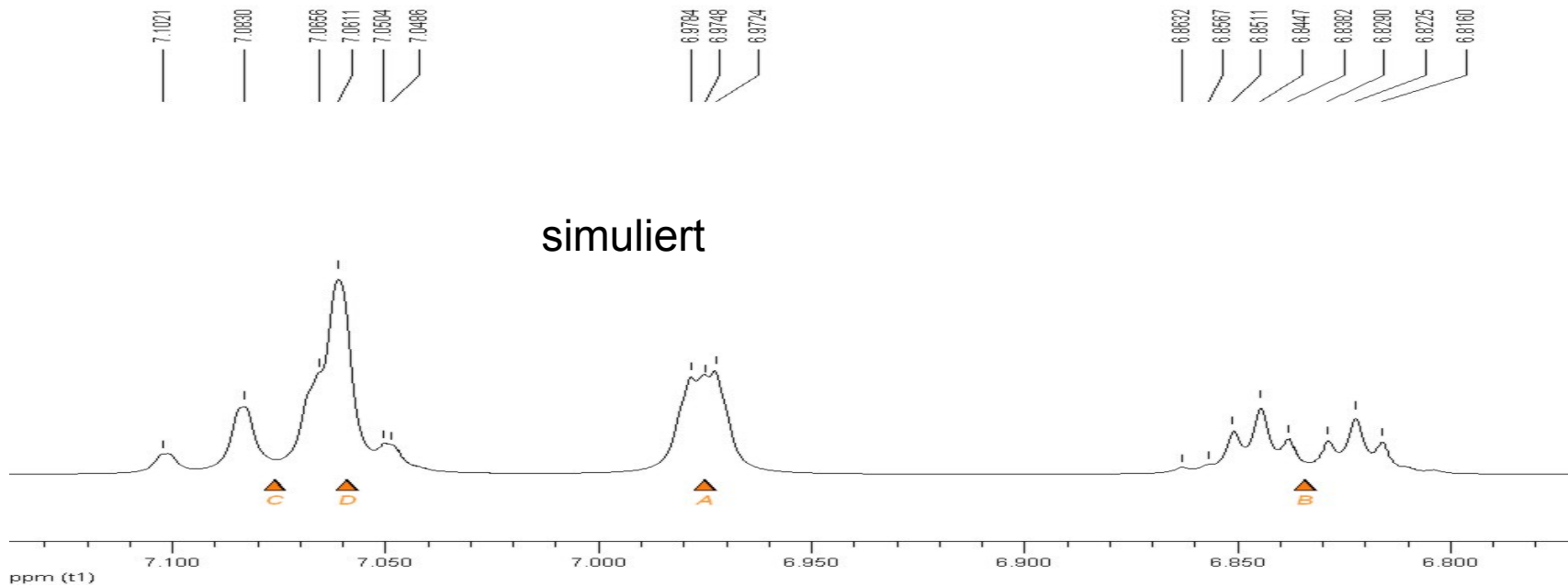
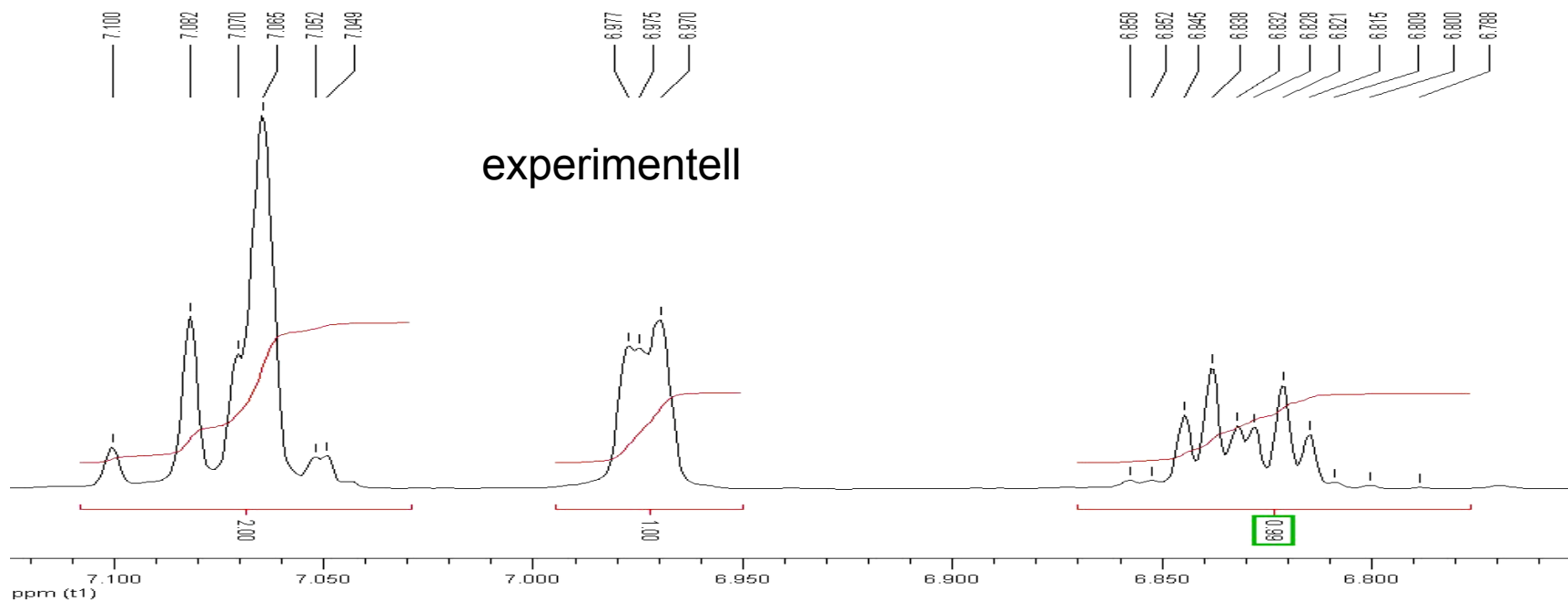
- Zuordnung (ziemlich exakt) durch Spektrensimulation

H¹: Multiplett, ⁴J = 2,4 Hz, ⁴J = 1,0 Hz, ⁵J = 0,9 Hz, ⇒ 6,97 ppm

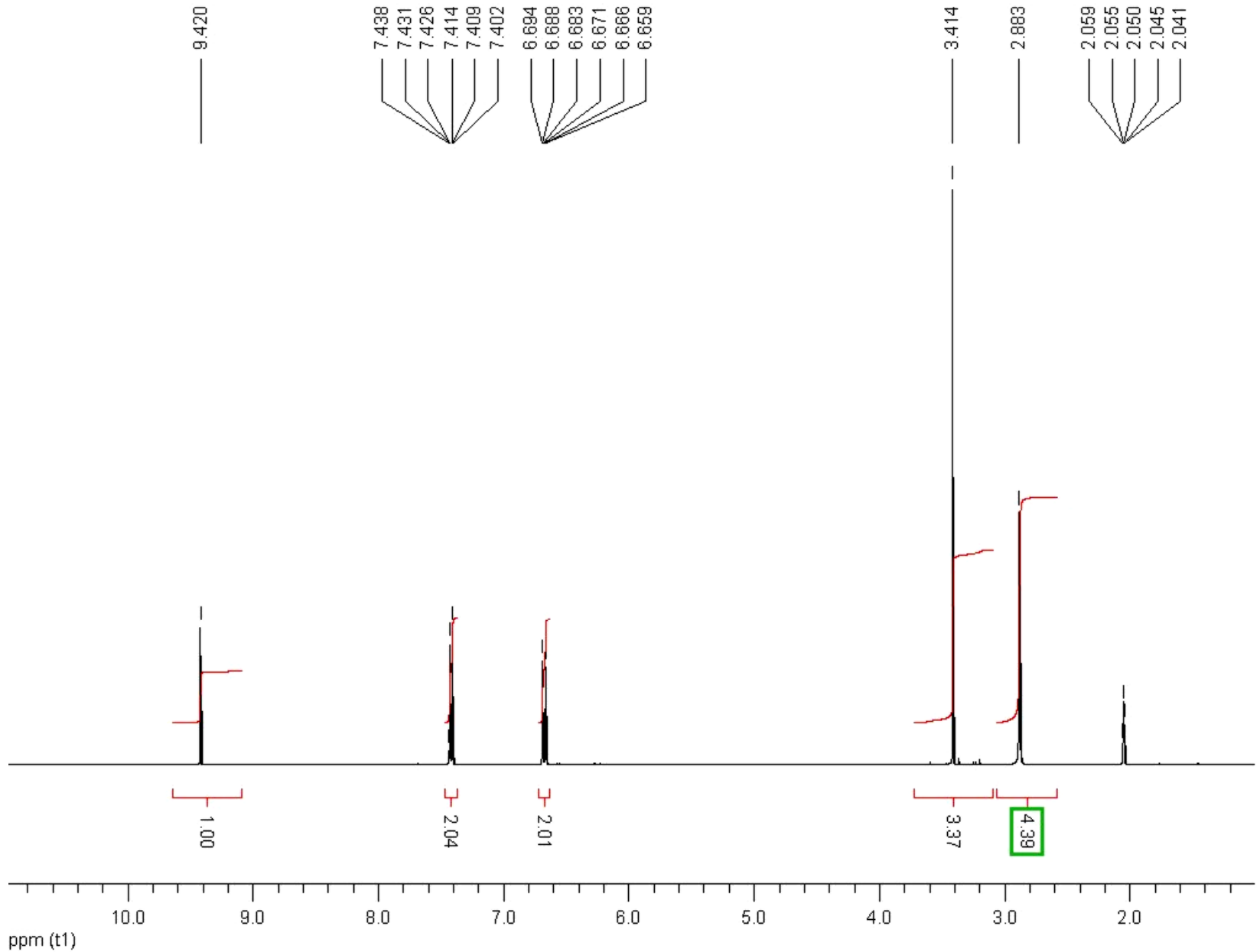
H²: Multiplett, ³J = 10,5 Hz, ⁴J = 0,9 Hz, ⁴J = 1,1 Hz, ⇒ 6,82 ppm

H³: Multiplett, ³J = 7,2 Hz, ³J = 10,5 Hz, ⁴J = 0,9 Hz, ⁵J = 0,9 Hz ⇒ 7,08 ppm

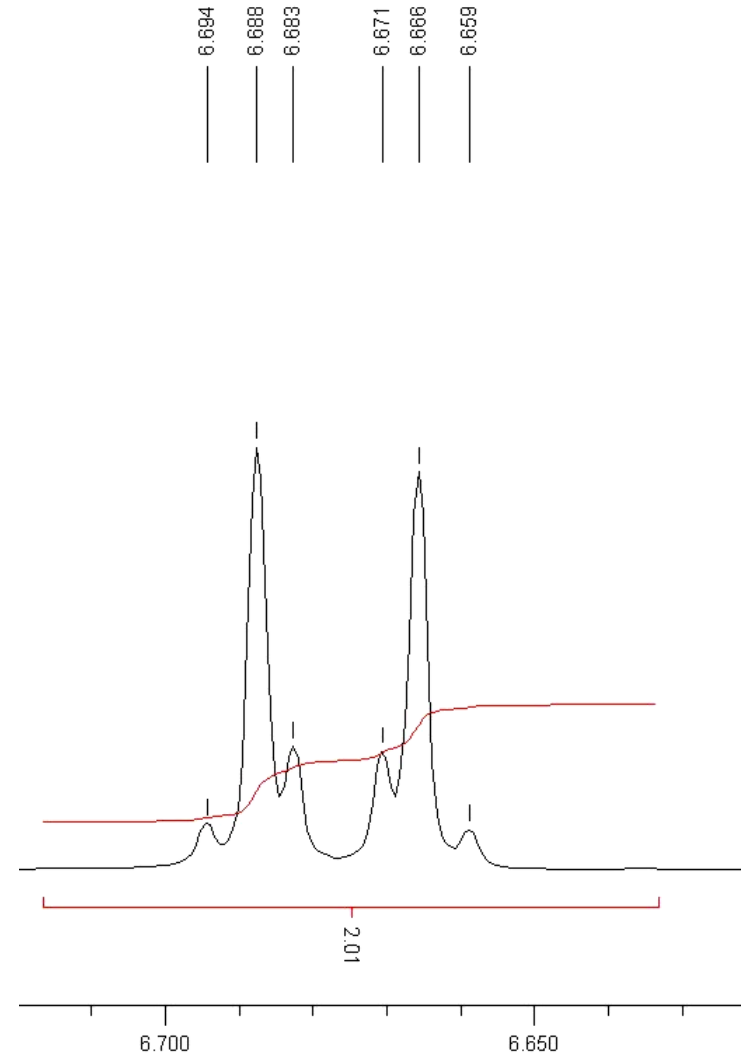
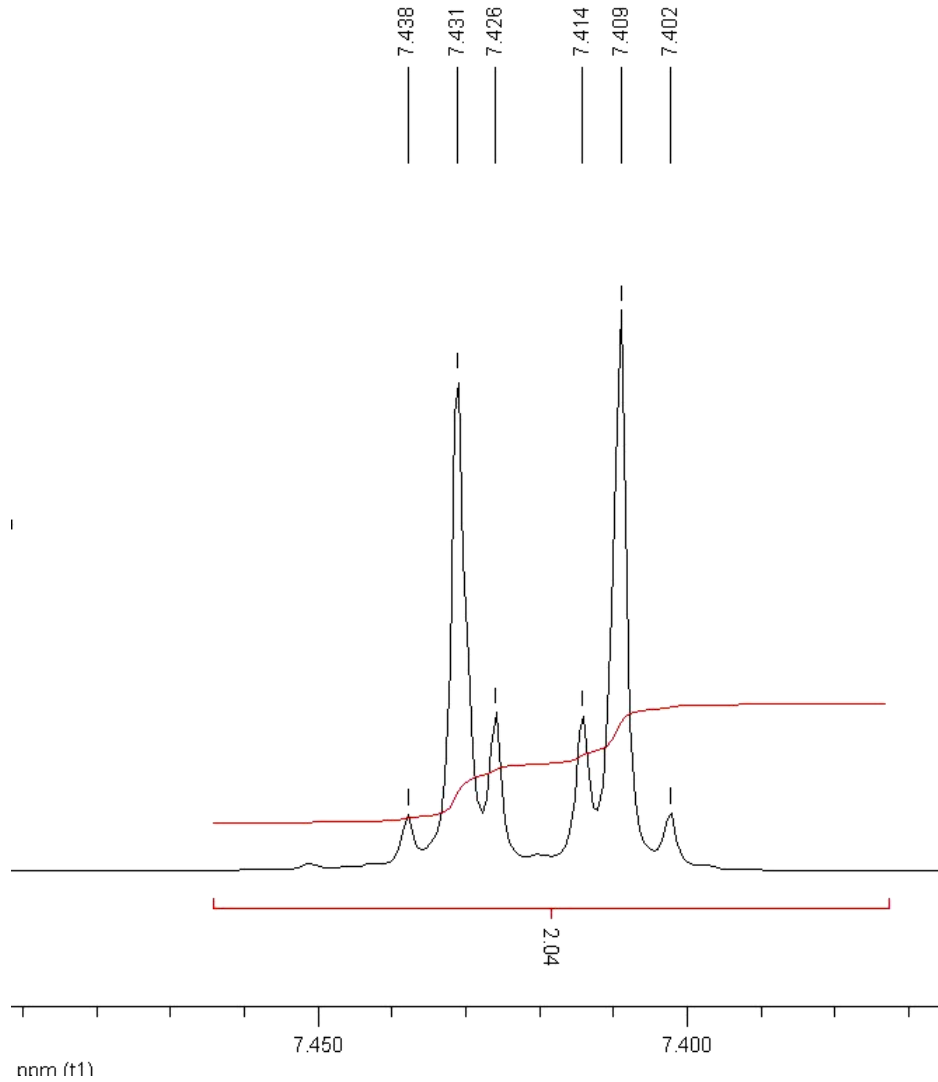
H⁴: Multiplett, ³J = 7,2 Hz, ⁴J = 1,1 Hz, ⁴J = 1,0 Hz, ⇒ 7,07 ppm



• **1,4-Disubstituierte Aromaten: 4-Methoxybenzaldehyd**



• **1,4-Disubstituierte Aromaten: 4-Methoxybenzaldehyd**

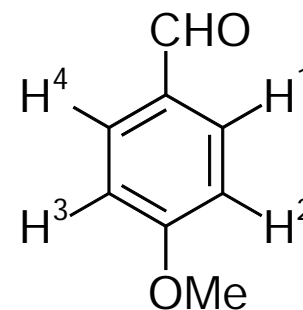


- **1,4-Disubstituierte Aromaten: 4-Methoxybenzaldehyd**

- Inkrementrechnung

$$H^1, H^4: 7,26 + 0,56 + (-0,09) + 0 + 0 + 0 = 7,73$$

$$H^2, H^3: 7,26 + 0 + 0 + (-0,48) + 0,22 + 0 = 7,00$$



- Zuordnung **grob** durch Vergleich mit Inkrementrechnung

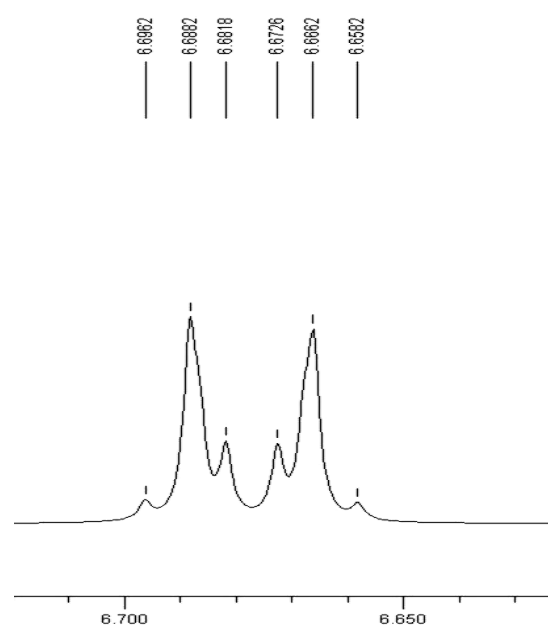
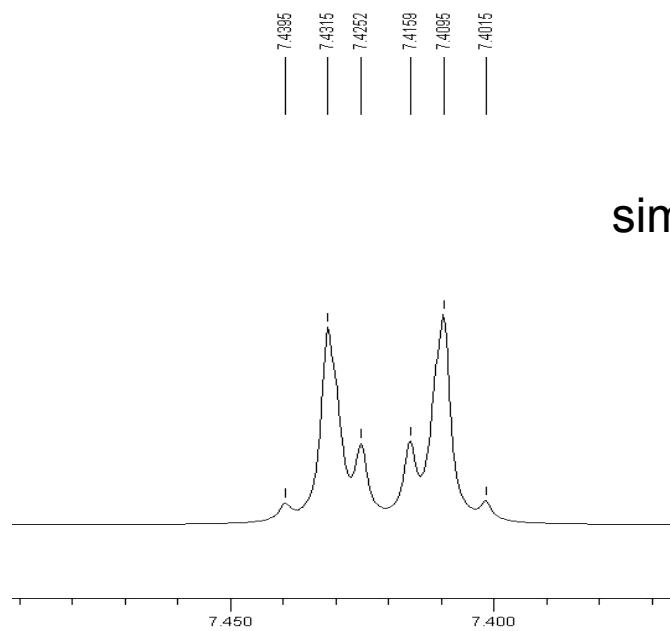
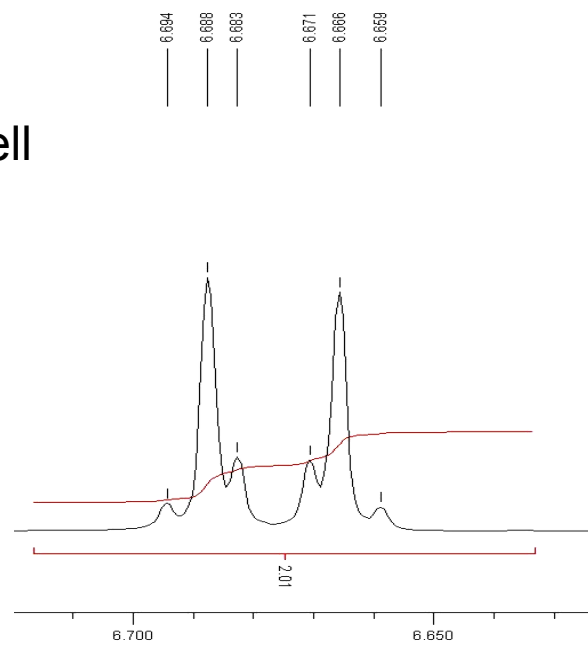
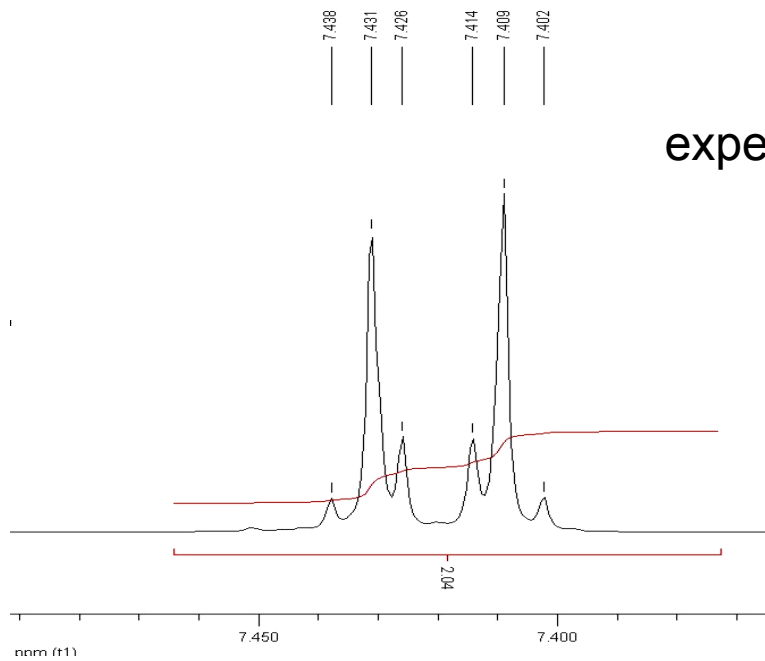
H¹, H⁴: Multiplett durch Kopplung mit H², H³, H⁴ bzw. H¹ ⇒ 6,67 ppm

H², H³: Multiplett durch Kopplung mit H¹, H⁴, H³ bzw. H² ⇒ 7,42 ppm

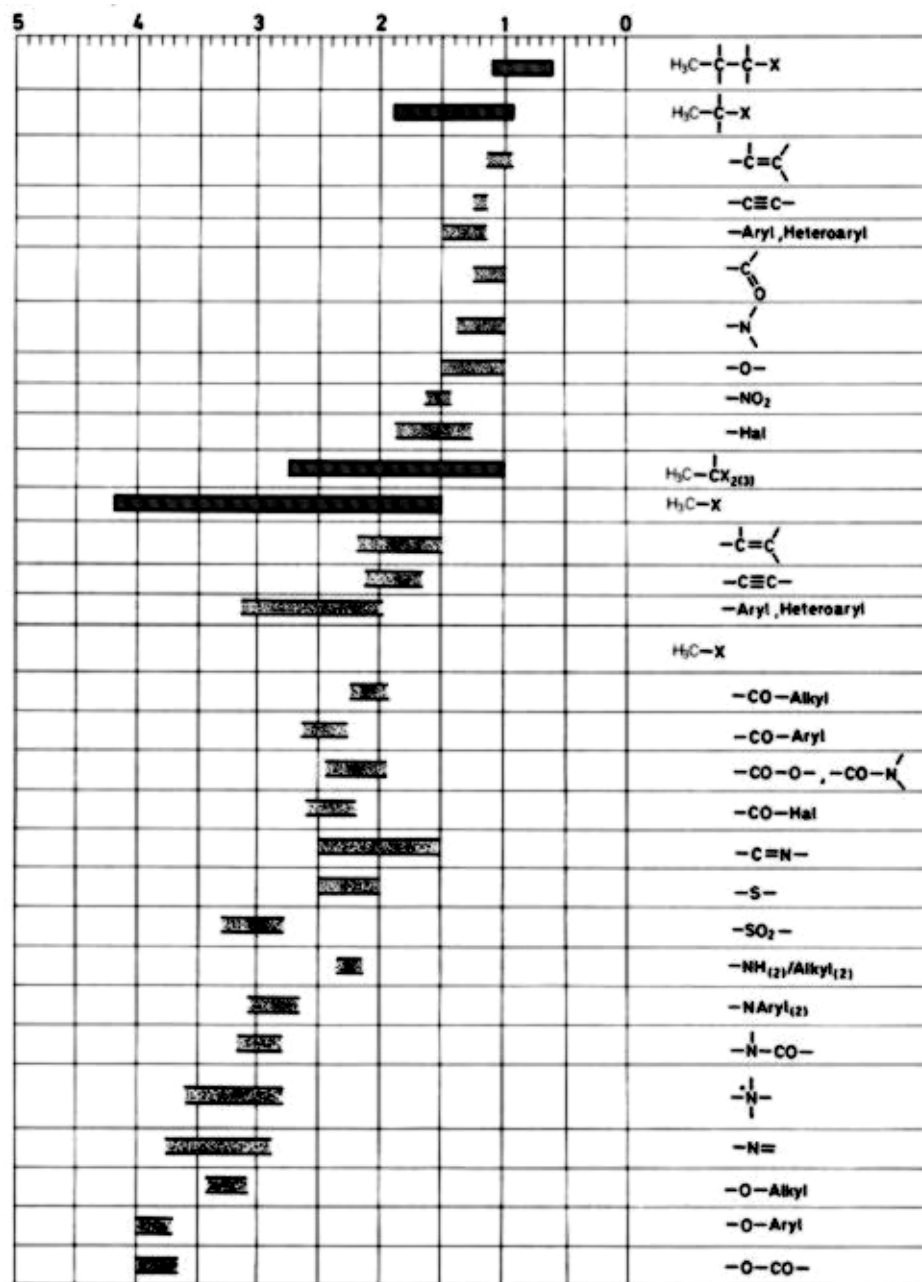
- Zuordnung (ziemlich exakt) durch Spektrensimulation

H¹, H⁴: Multiplett, ³J = 8,2 Hz, ⁴J = 2,9 Hz, ⁵J = 0,7 Hz, ⇒ 6,67 ppm

H², H³: Multiplett, ³J = 8,2 Hz, ⁴J = 2,9 Hz, ⁵J = 0,7 Hz, ⇒ 7,42 ppm

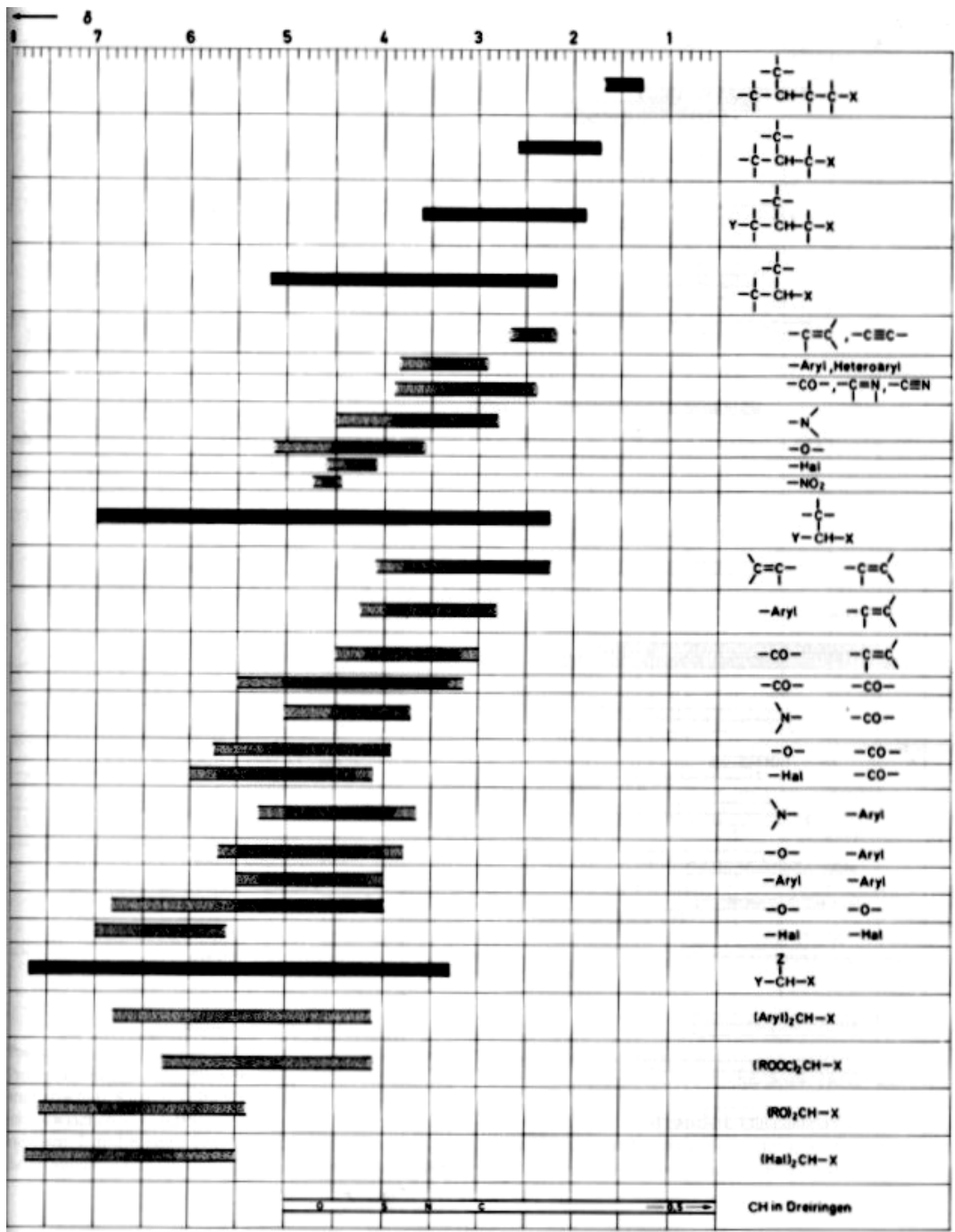


3.10. Übersicht über chemische Verschiebungen

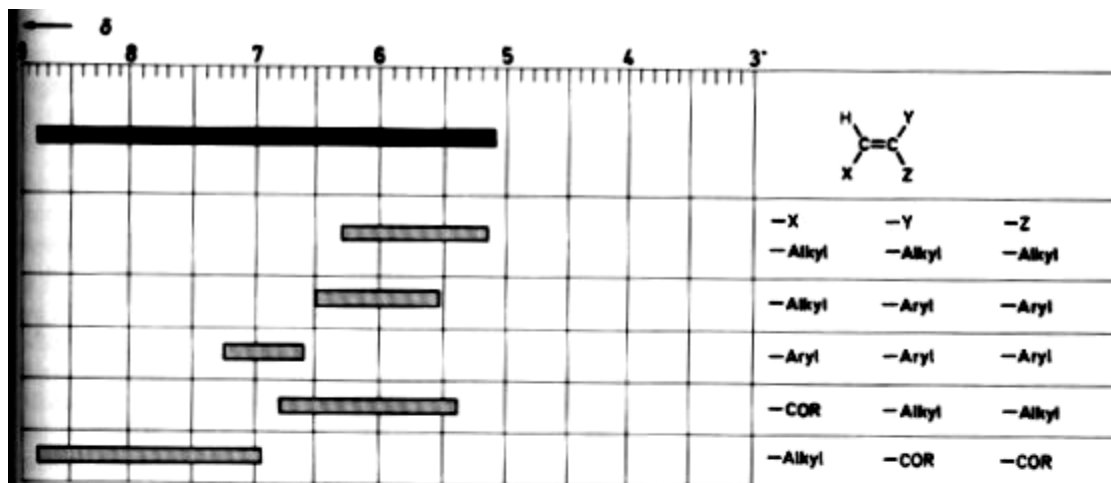


δ	6	5	4	3	2	1
						$-\overset{ }{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{ }{\text{C}}-\overset{ }{\text{C}}-\text{X}$
						$-\overset{ }{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{ }{\text{C}}-\text{X}$
						$-\overset{ }{\text{C}}=\overset{ }{\text{C}}$
						$-\text{C}\equiv\text{C}-$
						-Aryl, Heteroaryl
						$-\text{CO}-$
						$-\text{N}$
						$-\text{O}-$
						$-\text{NO}_2$
						-Hal
						$-\overset{ }{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{ }{\text{C}}\text{X}_{2(3)}$
						$\text{X}-\overset{ }{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{ }{\text{C}}-\text{X}$
						$-\overset{ }{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{X}$
						$-\overset{ }{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{X}$
						$-\overset{ }{\text{C}}=\overset{ }{\text{C}}$
						$-\text{C}\equiv\text{C}-, -\text{C}\equiv\text{N}$
						-Aryl, Heteroaryl
						$-\text{CO}-\text{Alkyl}$
						$-\text{CO}-\text{Aryl}$
						$-\text{CO}-\text{O}-, -\text{CO}-\text{N}$
						$-\text{CO}-\text{Hal}$
						$-\overset{ }{\text{C}}=\text{N}-$
						$-\text{S}-$
						$-\text{SO}_2-$
						$-\text{NH}_{(2)}/\text{Alkyl}_{(2)}$
						$-\text{NAryl}_{(2)}$
						$-\text{N}-\text{CO}-$
						$-\overset{ }{\text{N}}$
						$-\text{N}=\text{}$

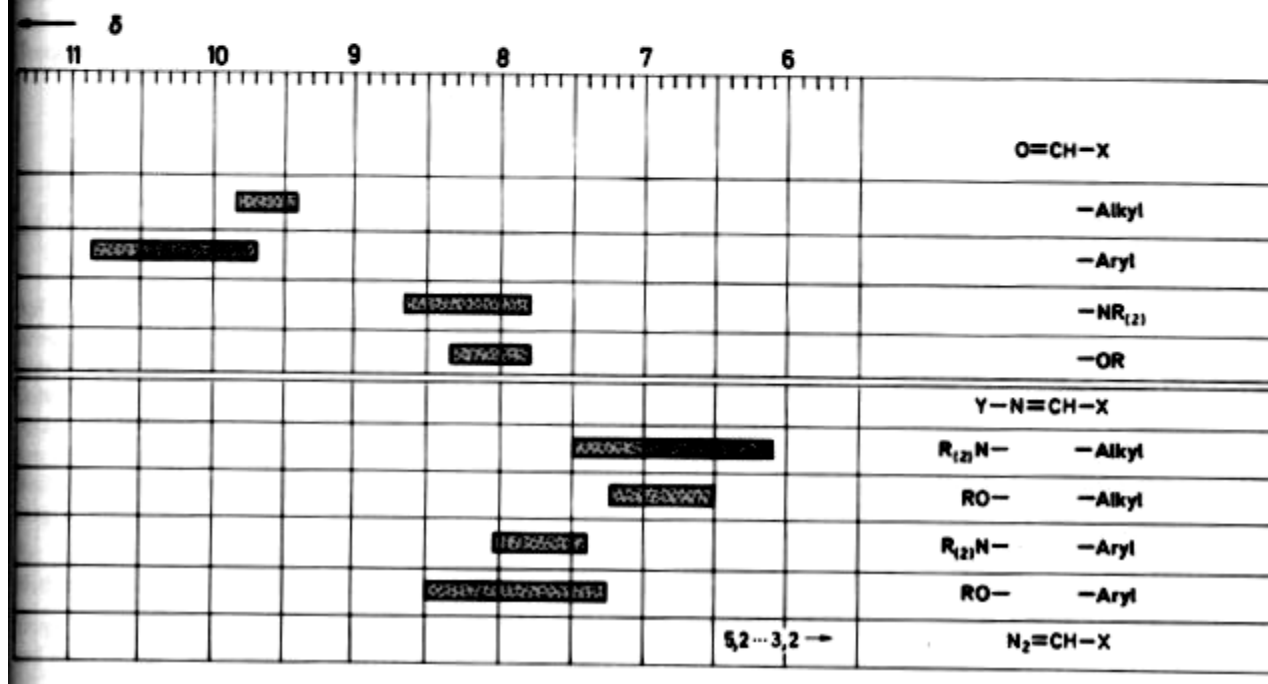
7	6	5	4	3	2	1
	[Redacted]					$Y-CH_2-X$
						$C=C-$ $-C=C-$
						Aryl- $-C=C-$
						$-CO-$ $-C=C-$
						$-CO-$ $-CO-$
						$N-$ $-CO-$
						$-O-$ $-CO-$
						$-CO-$ $-Aryl$
						$N-$ $-Aryl$
						$-O-$ $-Aryl$
						$-O-$ $-O-$
						CH_2 in Dreiringen
						$-C-CH_2-X$
						$-NO_2$
						$-O-Alkyl$
						$-O-Aryl$
						$-O-CO-$
						$-Hal$
						$Y-C-CH_2-X$
						$-C=C-$ $-C\equiv C-$
						$-Aryl, Heteroaryl$
						$-CO-$
						$-N-$
						$-O-$
						$-Hal$

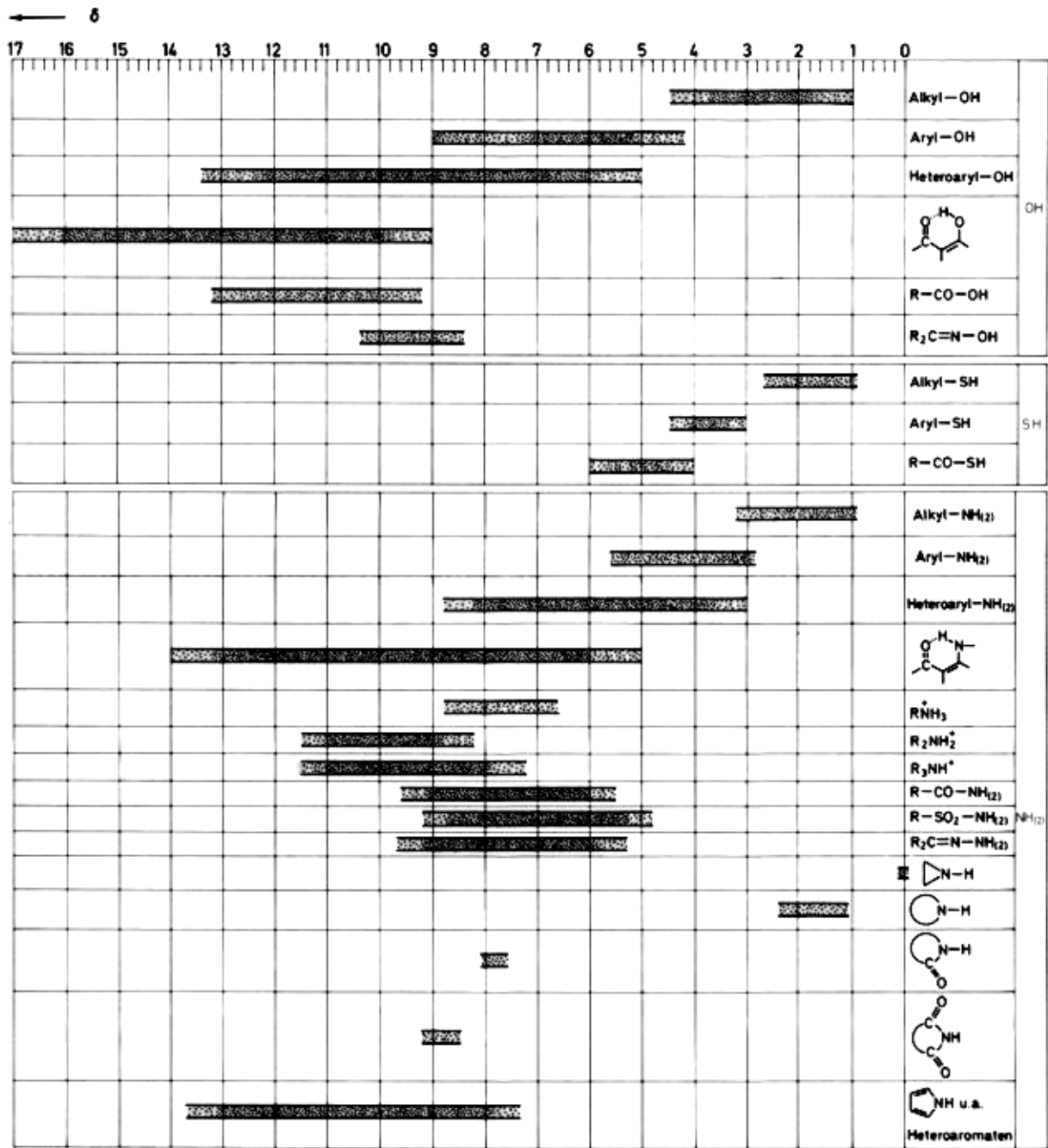


← 6		7		6		5		4		3	
											$\begin{array}{c} H_f & H_g \\ & \backslash / \\ & C=C \\ & / \backslash \\ H_c & X \end{array}$
											-Alkyl
											$\text{C}=\text{C}, \text{Aryl}$
											-CO-R
											-OR, NR ₂
											$\begin{array}{c} H & Y \\ & \backslash / \\ & C=C \\ & / \backslash \\ H & X \end{array}$
											-X -Y
											-Alkyl -Alkyl
											-Aryl -Alkyl
											-Hal -Alkyl
											-COR -Alkyl
											-OR -Alkyl
											$\begin{array}{c} H_1 & H_2 \\ & \backslash / \\ & C=C \\ & / \backslash \\ X & Y \end{array}$
											-X -Y
											-Alkyl -Alkyl
											-Aryl -Alkyl
											-Hal -Alkyl
											-COR -Alkyl
											-OR -Alkyl
											-COR -Aryl
											-COR -COR
											-COR -Hal
											-Hal -Aryl

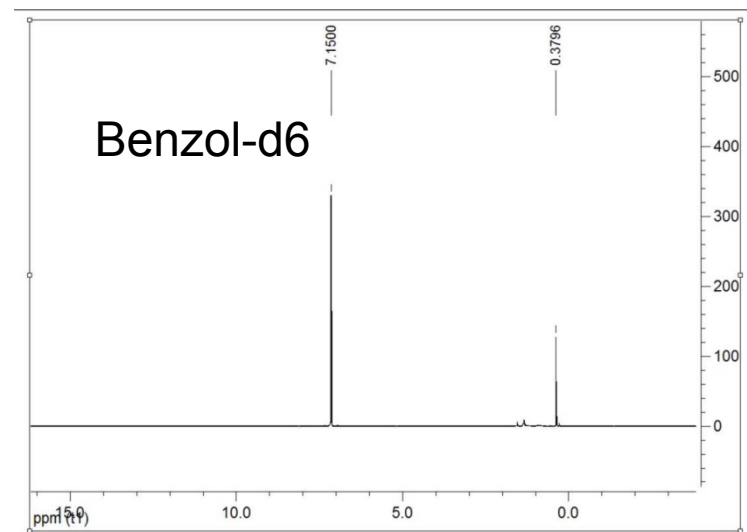
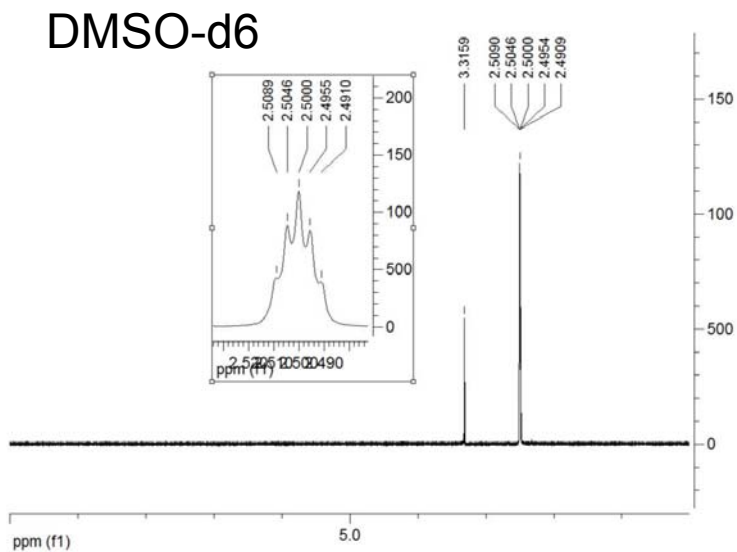
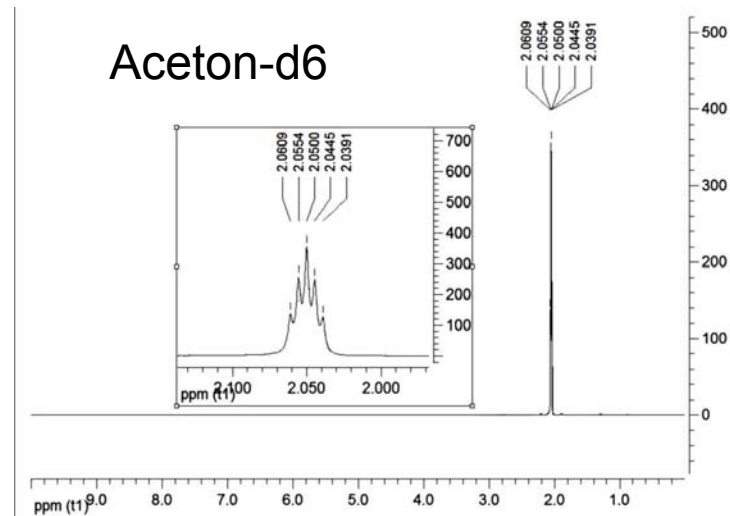
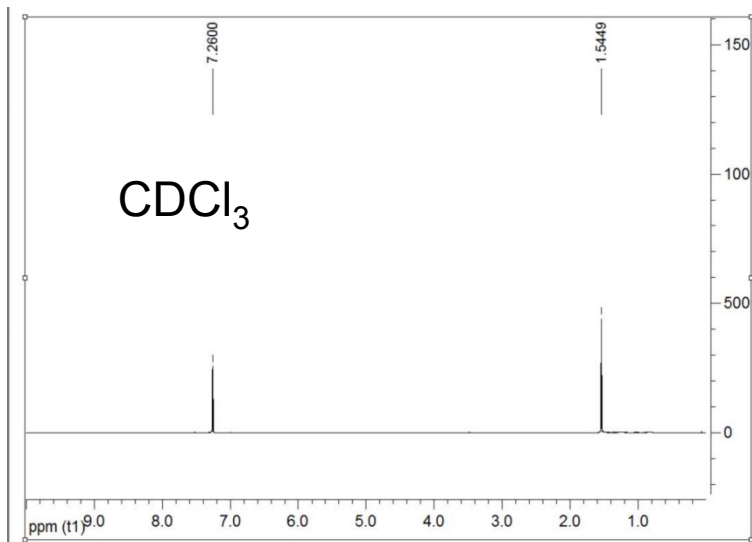


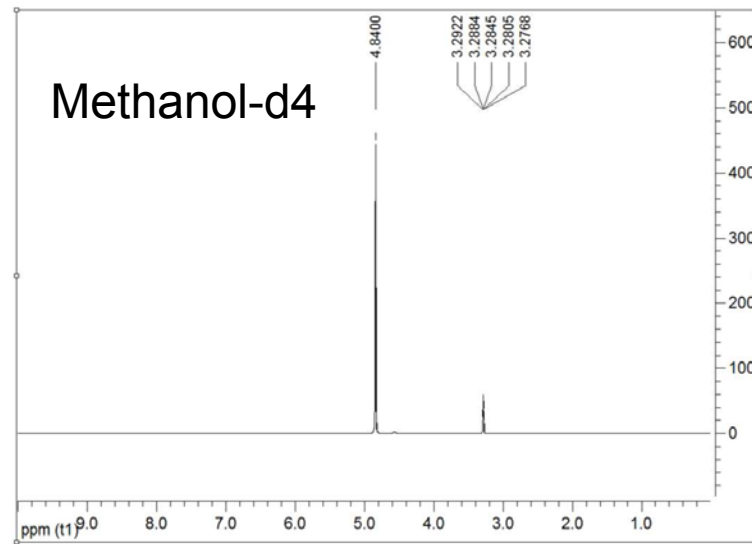
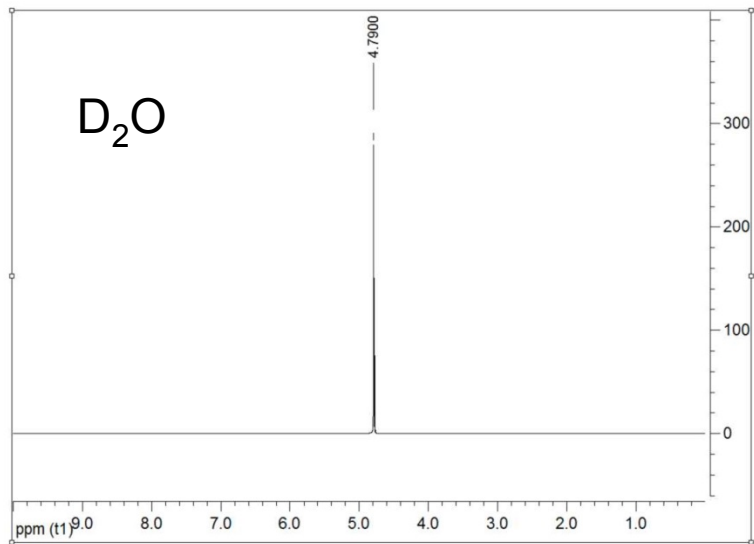
Tab. 3.16 Chemische Verschiebungen von Aldehyd- und Aldimin-Protonen (δ -Werte gemessen in CDCl_3 oder CCl_4)





3.11. Lösungsmittelspektren





3.12. Häufige Verunreinigungen in NMR-Proben

- H. E. Gottlieb, Vadim Kotlyar, A. Nudelmann, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512-7515.

Notes

J. Org. Chem., Vol. 62, No. 21, 1997 7513

Table 1. ¹H NMR Data

	proton	mult	CDCl ₃	(CD ₃) ₂ CO	(CD ₃) ₂ SO	C ₆ D ₆	CD ₃ CN	CD ₃ OD	D ₂ O
solvent residual peak			7.26	2.05	2.50	7.16	1.94	3.31	4.79
H ₂ O			1.56	2.84 ^a	3.33 ^a	0.40	2.13	4.87	
acetic acid	CH ₃	s	2.10	1.96	1.91	1.55	1.96	1.99	2.08
acetone	CH ₃	s	2.17	2.09	2.09	1.55	2.08	2.15	2.22
acetonitrile	CH ₃	s	2.10	2.05	2.07	1.55	1.96	2.03	2.06
benzene	CH	s	7.36	7.36	7.37	7.15	7.37	7.33	
<i>tert</i> -butyl alcohol	CH ₃	s	1.28	1.18	1.11	1.05	1.16	1.40	1.24
	OH ^c	s			4.19	1.55	2.18		
<i>tert</i> -butyl methyl ether	CCH ₃	s	1.19	1.13	1.11	1.07	1.14	1.15	1.21
	OCH ₃	s	3.22	3.13	3.08	3.04	3.13	3.20	3.22
BHT ^b	ArH	s	6.98	6.96	6.87	7.05	6.97	6.92	
	OH ^c	s	5.01		6.65	4.79	5.20		
	ArCH ₃	s	2.27	2.22	2.18	2.24	2.22	2.21	
	ArC(CH ₃) ₃	s	1.43	1.41	1.36	1.38	1.39	1.40	
chloroform	CH	s	7.26	8.02	8.32	6.15	7.58	7.90	
cyclohexane	CH ₂	s	1.43	1.43	1.40	1.40	1.44	1.45	
1,2-dichloroethane	CH ₂	s	3.73	3.87	3.90	2.90	3.81	3.78	
dichloromethane	CH ₂	s	5.30	5.63	5.76	4.27	5.44	5.49	
diethyl ether	CH ₃	t, 7	1.21	1.11	1.09	1.11	1.12	1.18	1.17
	CH ₂	q, 7	3.48	3.41	3.38	3.26	3.42	3.49	3.56
diglyme	CH ₂	m	3.65	3.56	3.51	3.46	3.53	3.61	3.67
	CH ₂	m	3.57	3.47	3.38	3.34	3.45	3.58	3.61
	OCH ₃	s	3.39	3.28	3.24	3.11	3.29	3.35	3.37
1,2-dimethoxyethane	CH ₃	s	3.40	3.28	3.24	3.12	3.28	3.35	3.37
	CH ₂	s	3.55	3.46	3.43	3.33	3.45	3.52	3.60
dimethylacetamide	CH ₃ CO	s	2.09	1.97	1.96	1.60	1.97	2.07	2.08
	NCH ₃	s	3.02	3.00	2.94	2.57	2.96	3.31	3.06
	NCH ₃	s	2.94	2.83	2.78	2.05	2.83	2.92	2.90
dimethylformamide	CH	s	8.02	7.96	7.95	7.63	7.92	7.97	7.92
	CH ₃	s	2.96	2.94	2.89	2.36	2.89	2.99	3.01
	CH ₃	s	2.88	2.78	2.73	1.86	2.77	2.86	2.85
dimethyl sulfoxide	CH ₃	s	2.62	2.52	2.54	1.68	2.50	2.65	2.71
dioxane	CH ₂	s	3.71	3.59	3.57	3.35	3.60	3.66	3.75
ethanol	CH ₃	t, 7	1.25	1.12	1.06	0.96	1.12	1.19	1.17
	CH ₂	q, 7 ^d	3.72	3.57	3.44	3.34	3.54	3.60	3.65
	OH	s ^{c,d}	1.32	3.39	4.63		2.47		

ethyl acetate	CH ₃ CO	s	2.05	1.97	1.99	1.65	1.97	2.01	2.07
	CH ₂ CH ₃	q, 7	4.12	4.05	4.03	3.89	4.06	4.09	4.14
	CH ₂ CH ₃	t, 7	1.26	1.20	1.17	0.92	1.20	1.24	1.24
ethyl methyl ketone	CH ₃ CO	s	2.14	2.07	2.07	1.58	2.06	2.12	2.19
	CH ₂ CH ₃	q, 7	2.46	2.45	2.43	1.81	2.43	2.50	3.18
	CH ₂ CH ₃	t, 7	1.06	0.96	0.91	0.85	0.96	1.01	1.26
ethylene glycol "grease" ^f	CH	s ^e	3.76	3.28	3.34	3.41	3.51	3.59	3.65
	CH ₃	m	0.86	0.87		0.92	0.86	0.88	
	CH ₂	br s	1.26	1.29		1.36	1.27	1.29	
<i>n</i> -hexane	CH ₃	t	0.88	0.88	0.86	0.89	0.89	0.90	
	CH ₂	m	1.26	1.28	1.25	1.24	1.28	1.29	
HMPA ^g	CH ₃	d, 9.5	2.65	2.59	2.53	2.40	2.57	2.64	2.61
methanol	CH ₃	s ^h	3.49	3.31	3.16	3.07	3.28	3.34	3.34
	OH	s ^{c,h}	1.09	3.12	4.01		2.16		
nitromethane	CH ₃	s	4.33	4.43	4.42	2.94	4.31	4.34	4.40
<i>n</i> -pentane	CH ₃	t, 7	0.88	0.88	0.86	0.87	0.89	0.90	
	CH ₂	m	1.27	1.27	1.27	1.23	1.29	1.29	
2-propanol	CH ₃	d, 6	1.22	1.10	1.04	0.95	1.09	1.50	1.17
	CH	sep, 6	4.04	3.90	3.78	3.67	3.87	3.92	4.02
pyridine	CH(2)	m	8.62	8.58	8.58	8.53	8.57	8.53	8.52
	CH(3)	m	7.29	7.35	7.39	6.66	7.33	7.44	7.45
	CH(4)	m	7.68	7.76	7.79	6.98	7.73	7.85	7.87
silicone grease ⁱ	CH ₃	s	0.07	0.13		0.29	0.08	0.10	
	CH ₂	m	1.85	1.79	1.76	1.40	1.80	1.87	1.88
tetrahydrofuran	CH ₂ O	m	3.76	3.63	3.60	3.57	3.64	3.71	3.74
	CH ₃	s	2.36	2.32	2.30	2.11	2.33	2.32	
toluene	CH(<i>o/p</i>)	m	7.17	7.1–7.2	7.18	7.02	7.1–7.3	7.16	
	CH(<i>m</i>)	m	7.25	7.1–7.2	7.25	7.13	7.1–7.3	7.16	
triethylamine	CH ₃	t,7	1.03	0.96	0.93	0.96	0.96	1.05	0.99
	CH ₂	q, 7	2.53	2.45	2.43	2.40	2.45	2.58	2.57

^a In these solvents the intermolecular rate of exchange is slow enough that a peak due to HDO is usually also observed; it appears at 2.81 and 3.30 ppm in acetone and DMSO, respectively. In the former solvent, it is often seen as a 1:1:1 triplet, with $^2J_{\text{H,D}} = 1$ Hz.

^b 2,6-Dimethyl-4-*tert*-butylphenol. ^c The signals from exchangeable protons were not always identified. ^d In some cases (see note *a*), the coupling interaction between the CH₂ and the OH protons may be observed ($J = 5$ Hz). ^e In CD₃CN, the OH proton was seen as a multiplet at δ 2.69, and extra coupling was also apparent on the methylene peak. ^f Long-chain, linear aliphatic hydrocarbons. Their solubility in DMSO was too low to give visible peaks. ^g Hexamethylphosphoramide. ^h In some cases (see notes *a*, *d*), the coupling interaction between the CH₃ and the OH protons may be observed ($J = 5.5$ Hz). ⁱ Poly(dimethylsiloxane). Its solubility in DMSO was too low to give visible peaks.

Table 2. ^{13}C NMR Data^a

		CDCl_3	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	C_6D_6	CD_3CN	CD_3OD	D_2O
solvent signals		77.16 ± 0.06	29.84 ± 0.01	39.52 ± 0.06	128.06 ± 0.02	1.32 ± 0.02	49.00 ± 0.01	
			206.26 ± 0.13			118.26 ± 0.02		
acetic acid	CO	175.99	172.31	171.93	175.82	173.21	175.11	177.21
	CH ₃	20.81	20.51	20.95	20.37	20.73	20.56	21.03
acetone	CO	207.07	205.87	206.31	204.43	207.43	209.67	215.94
	CH ₃	30.92	30.60	30.56	30.14	30.91	30.67	30.89
acetonitrile	CN	116.43	117.60	117.91	116.02	118.26	118.06	119.68
	CH ₃	1.89	1.12	1.03	0.20	1.79	0.85	1.47
benzene	CH	128.37	129.15	128.30	128.62	129.32	129.34	
<i>tert</i> -butyl alcohol	C	69.15	68.13	66.88	68.19	68.74	69.40	70.36
	CH ₃	31.25	30.72	30.38	30.47	30.68	30.91	30.29
<i>tert</i> -butyl methyl ether	OCH ₃	49.45	49.35	48.70	49.19	49.52	49.66	49.37
	C	72.87	72.81	72.04	72.40	73.17	74.32	75.62
	CCH ₃	26.99	27.24	26.79	27.09	27.28	27.22	26.60
BHT	C(1)	151.55	152.51	151.47	152.05	152.42	152.85	
	C(2)	135.87	138.19	139.12	136.08	138.13	139.09	
	CH(3)	125.55	129.05	127.97	128.52	129.61	129.49	
	C(4)	128.27	126.03	124.85	125.83	126.38	126.11	
	CH ₃ Ar	21.20	21.31	20.97	21.40	21.23	21.38	
	CH ₃ C	30.33	31.61	31.25	31.34	31.50	31.15	
	C	34.25	35.00	34.33	34.35	35.05	35.36	
chloroform	CH	77.36	79.19	79.16	77.79	79.17	79.44	
cyclohexane	CH ₂	26.94	27.51	26.33	27.23	27.63	27.96	
1,2-dichloroethane	CH ₂	43.50	45.25	45.02	43.59	45.54	45.11	
dichloromethane	CH ₂	53.52	54.95	54.84	53.46	55.32	54.78	
diethyl ether	CH ₃	15.20	15.78	15.12	15.46	15.63	15.46	14.77
	CH ₂	65.91	66.12	62.05	65.94	66.32	66.88	66.42
diglyme	CH ₃	59.01	58.77	57.98	58.66	58.90	59.06	58.67
	CH ₂	70.51	71.03	69.54	70.87	70.99	71.33	70.05
	CH ₂	71.90	72.63	71.25	72.35	72.63	72.92	71.63
1,2-dimethoxyethane	CH ₃	59.08	58.45	58.01	58.68	58.89	59.06	58.67
	CH ₂	71.84	72.47	17.07	72.21	72.47	72.72	71.49
dimethylacetamide	CH ₃	21.53	21.51	21.29	21.16	21.76	21.32	21.09
	CO	171.07	170.61	169.54	169.95	171.31	173.32	174.57
	NCH ₃	35.28	34.89	37.38	34.67	35.17	35.50	35.03
	NCH ₃	38.13	37.92	34.42	37.03	38.26	38.43	38.76
dimethylformamide	CH	162.62	162.79	162.29	162.13	163.31	164.73	165.53
	CH ₃	36.50	36.15	35.73	35.25	36.57	36.89	37.54
	CH ₃	31.45	31.03	30.73	30.72	31.32	31.61	32.03
dimethyl sulfoxide	CH ₃	40.76	41.23	40.45	40.03	41.31	40.45	39.39
dioxane	CH ₂	67.14	67.60	66.36	67.16	67.72	68.11	67.19
ethanol	CH ₃	18.41	18.89	18.51	18.72	18.80	18.40	17.47
	CH ₂	58.28	57.72	56.07	57.86	57.96	58.26	58.05

ethyl acetate	CH ₃ CO	21.04	20.83	20.68	20.56	21.16	20.88	21.15
	CO	171.36	170.96	170.31	170.44	171.68	172.89	175.26
	CH ₂	60.49	60.56	59.74	60.21	60.98	61.50	62.32
ethyl methyl ketone	CH ₃	14.19	14.50	14.40	14.19	14.54	14.49	13.92
	CH ₃ CO	29.49	29.30	29.26	28.56	29.60	29.39	29.49
	CO	209.56	208.30	208.72	206.55	209.88	212.16	218.43
	CH ₂ CH ₃	36.89	36.75	35.83	36.36	37.09	37.34	37.27
	CH ₂ CH ₃	7.86	8.03	7.61	7.91	8.14	8.09	7.87
ethylene glycol "grease"	CH ₂	63.79	64.26	62.76	64.34	64.22	64.30	63.17
	CH ₂	29.76	30.73	29.20	30.21	30.86	31.29	
<i>n</i> -hexane	CH ₃	14.14	14.34	13.88	14.32	14.43	14.45	
	CH ₂ (2)	22.70	23.28	22.05	23.04	23.40	23.68	
	CH ₂ (3)	31.64	32.30	30.95	31.96	32.36	32.73	
HMPA ^b	CH ₃	36.87	37.04	36.42	36.88	37.10	37.00	36.46
methanol	CH ₃	50.41	49.77	48.59	49.97	49.90	49.86	49.50 ^c
nitromethane	CH ₃	62.50	63.21	63.28	61.16	63.66	63.08	63.22
	<i>n</i> -pentane	CH ₃	14.08	14.29	13.28	14.25	14.37	14.39
2-propanol	CH ₂ (2)	22.38	22.98	21.70	22.72	23.08	23.38	
	CH ₂ (3)	34.16	34.83	33.48	34.45	34.89	35.30	
	CH ₃	25.14	25.67	25.43	25.18	25.55	25.27	24.38
	CH	64.50	63.85	64.92	64.23	64.30	64.71	64.88
	pyridine	CH(2)	149.90	150.67	149.58	150.27	150.76	150.07
silicone grease	CH(3)	123.75	124.57	123.84	123.58	127.76	125.53	125.12
	CH(4)	135.96	136.56	136.05	135.28	136.89	138.35	138.27
	CH ₃	1.04	1.40		1.38		2.10	
	tetrahydrofuran	CH ₂	25.62	26.15	25.14	25.72	26.27	26.48
toluene	CH ₂ O	67.97	68.07	67.03	67.80	68.33	68.83	68.68
	CH ₃	21.46	21.46	20.99	21.10	21.50	21.50	
	C(<i>l</i>)	137.89	138.48	137.35	137.91	138.90	138.85	
	CH(<i>o</i>)	129.07	129.76	128.88	129.33	129.94	129.91	
	CH(<i>m</i>)	128.26	129.03	128.18	128.56	129.23	129.20	
	CH(<i>p</i>)	125.33	126.12	125.29	125.68	126.28	126.29	
triethylamine	CH ₃	11.61	12.49	11.74	12.35	12.38	11.09	9.07
	CH ₂	46.25	47.07	45.74	46.77	47.10	46.96	47.19

^a See footnotes for Table 1. ^b $^2J_{PC} = 3$ Hz. ^c Reference material; see text.

4. ^{13}C -NMR-Spektroskopie

4.1. Unterschiede zwischen ^1H -NMR und ^{13}C -NMR-Spektroskopie

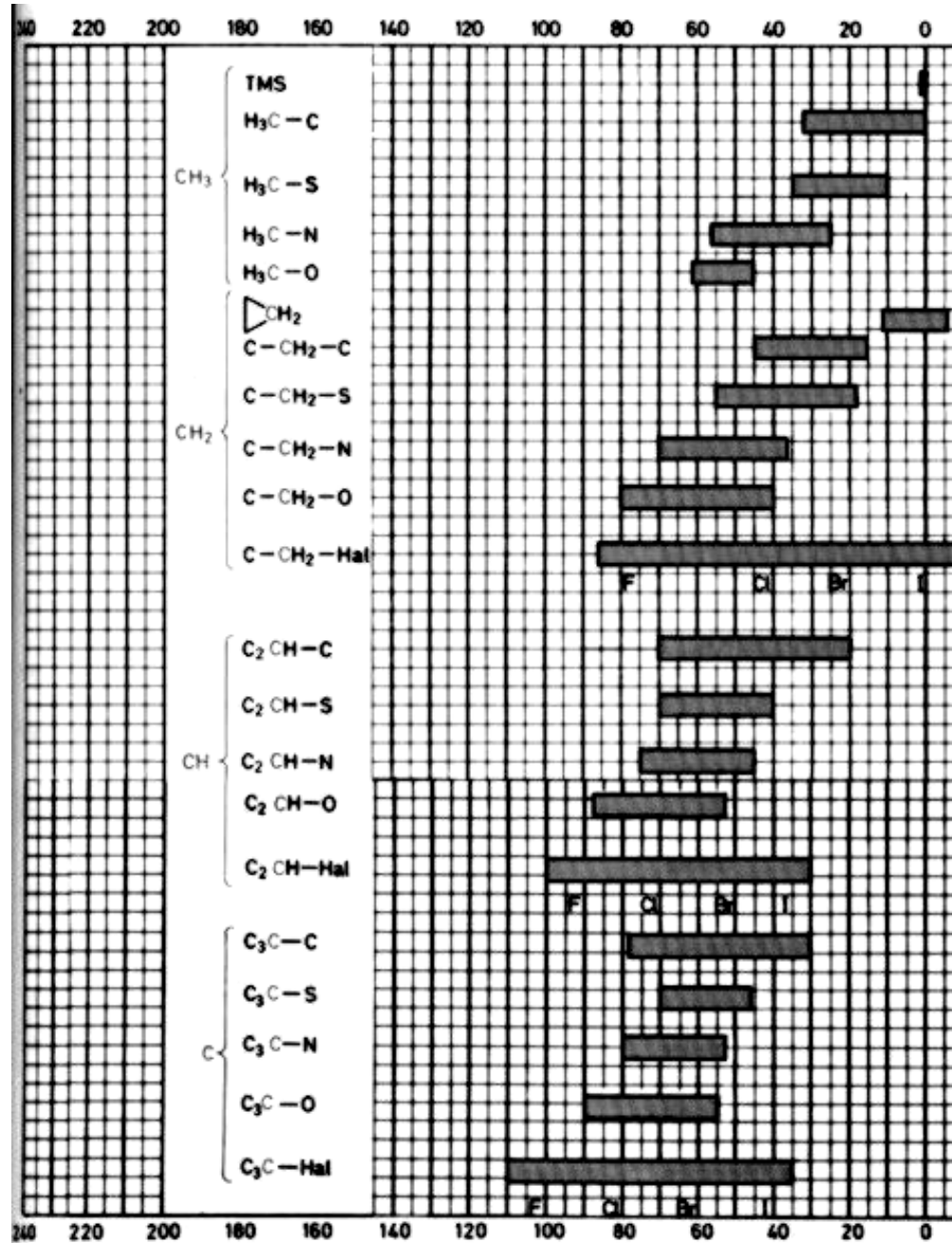
	^1H -NMR	^{13}C -NMR
Natürliche Häufigkeit	100%	1%
Relative Empfindlichkeit	1	$\approx 10^{-5}$
Substanzbedarf	0,5-5 mg	10-50 mg
Übliche Scanzahl/Dauer	16 / 1 min	1024 / 1 h
Rel. γ	1	0,25
Resonanzfrequenz	X MHz	X/4 MHz
Bereich von δ	0-16 ppm	0-220 ppm
Relaxationszeiten	≈ 1 sec	1 sec bis 5 min
Integration	Ja	Nein
Homonucleare Kopplung	Ja	Nein
Heteronucleare Kopplung	Nein (^{13}C -Satelliten)	Ja

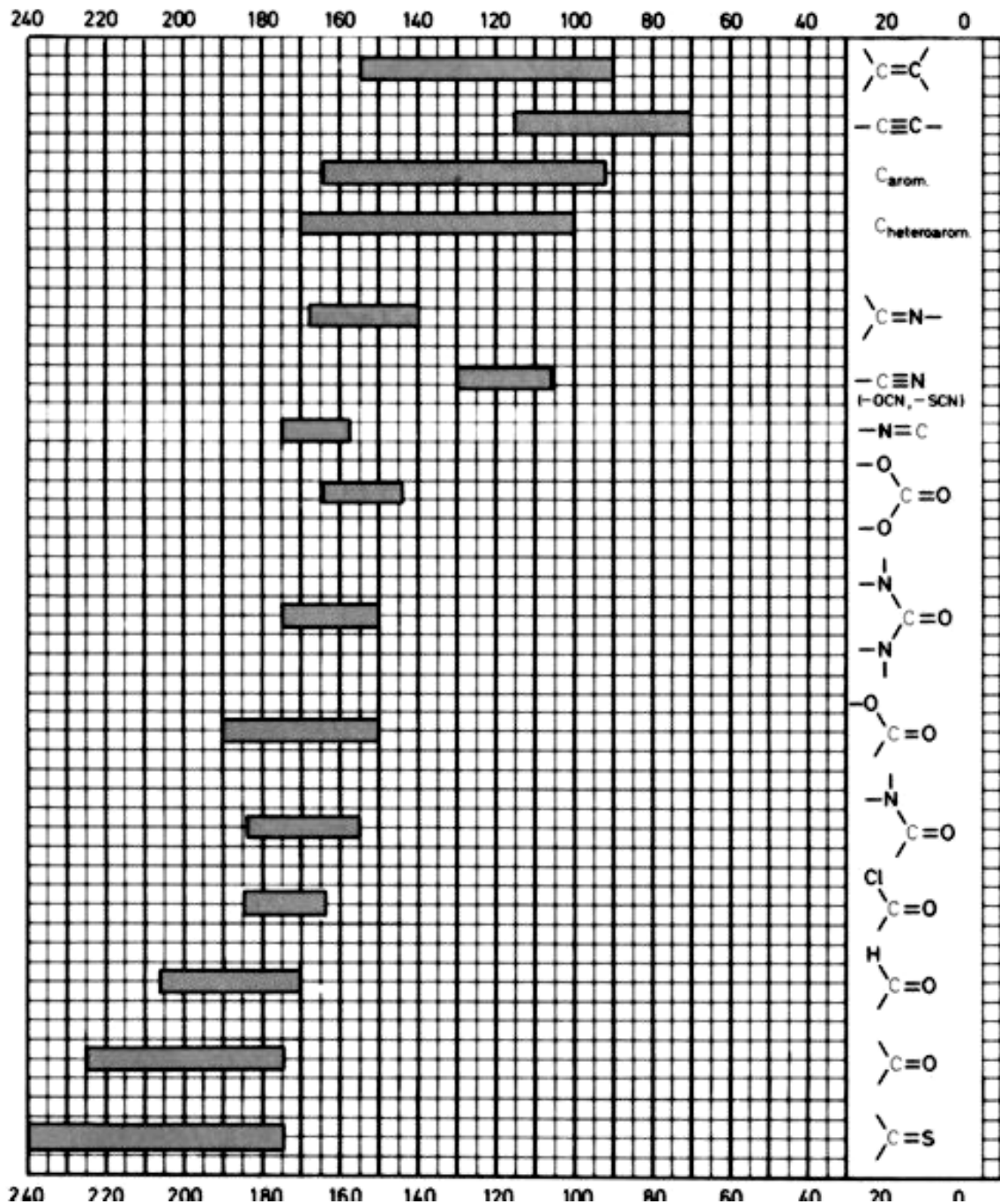
4.2. Chemische Verschiebung und Inkrementrechnung

4.2.1. Chemische Verschiebungen

- Die chemischen Verschiebungen im ^{13}C -Spektrum umfassen einen Bereich von 0 bis 220 ppm.
- Selten Überlagerungen einzelner Signale
- Chemische Verschiebung stark abhängig von der Art und Zahl der benachbarten C-Atome sowie der Hybridisierung
- Signalintensität abhängig von der Zahl der gebundenen Wasserstoffe
 $I(\text{CH}_3) > I(\text{CH}_2) > I(\text{CH}) > I(\text{C}) \Rightarrow$ keine Integration!
- Gute Korrelation zwischen Ladungsdichte und chemischer Verschiebung

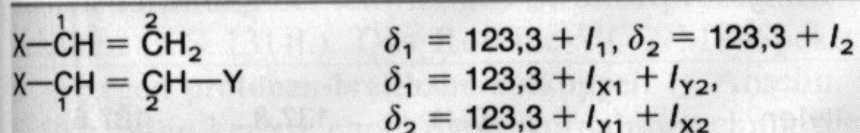
- Übersicht über chemische Verschiebungen im ^{13}C -Spektrum





4.2.2. Inkrementrechnungen

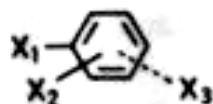
- Inkrementrechnungen für Alkene und Aromaten sind nützlich und ausreichend genau.



Substituent	Inkremente	
	I_1	I_2
-H	0	0
-CH ₃	10,6	- 8,0
-C ₂ H ₅	15,5	- 9,7
-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	14,0	- 8,2
-CH(CH ₃) ₂	20,3	- 11,5
-(CH ₂) ₃ -CH ₃	14,7	- 9,0
-C(CH ₃) ₃	25,3	- 13,3
-CH=CH ₂	13,6	- 7,0
-C≡C-R	- 7,5	8,9
-C ₆ H ₅	12,5	- 11,0
-CH ₂ Cl	10,2	- 6,0
-CH ₂ Br	10,9	- 4,5
-CH ₂ OR	13,0	- 8,6
-CH=O	13,1	12,7
-CO-CH ₃	15,0	5,9
-COOH	4,2	8,9
-COOR	6,0	7,0
-CN	- 15,1	14,2

Substituent	Inkremente	
	I_1	I_2
-OR	28,8	- 39,5
-O-CO-R	18,0	- 27,0
-NR ₂	16,0	- 29,0
+ -N(CH ₃) ₃	19,8	- 10,6
-NO ₂	22,3	- 0,9
-SR	19,0	- 16,0

-F	24,9	- 34,3
-Cl	2,6	- 6,1
-Br	- 7,9	- 1,4
-I	- 38,1	7,0



$$\delta_i = 128,5 + I_{1i} + I_{2i} + \dots$$

Substituent	direkte Substitutionsposition	ortho	meta	para	Substituent	direkte Substitutionsposition	ortho	meta	para
-H	0,0	0,0	0,0	0,0	-OH	26,9	-12,6	1,6	-7,6
-CH ₃	9,3	0,6	0,0	-3,1	-OCH ₃	31,3	-15,0	0,9	-8,1
-C ₂ H ₅	15,7	-0,6	-0,1	-2,8	-OC ₆ H ₅	29,1	-9,5	0,3	-5,3
-CH(CH ₃) ₂	20,1	-2,0	0,0	-2,5	-O-CO-R	23,0	-6,0	1,0	-2,0
-C(CH ₃) ₃	22,1	-3,4	-0,4	-3,1	-NH ₂	19,2	-12,4	1,3	-9,5
-CH=CH ₂	7,6	-1,8	-1,8	-3,5	-NR ₂	21,0	-16,0	0,7	-12,0
-C≡CH	-6,1	3,8	0,4	-0,2	-NH-CO-CH ₃	11,1	-9,9	0,2	-5,6
-C ₆ H ₅	13,0	-1,1	0,5	-1,0	-N=N-C ₆ H ₅	24,0	-5,8	0,3	2,2
-CF ₃	2,6	-2,6	-0,3	-3,2	-N=C=O	5,7	-3,6	1,2	-2,8
-CH ₂ Cl	9,1	0,0	0,2	-0,2	-NO ₂	19,6	-5,3	0,8	6,0
-CH ₂ Br	9,2	0,1	0,4	-0,3	-SH	2,2	0,7	0,4	-3,1
-CH ₂ OR	13,0	-1,5	0,0	-1,0	-SCH ₃	10,1	-1,6	0,2	-3,5
-CH ₂ -NR ₂	15,0	-1,5	-0,2	-2,0	-SC ₆ H ₅	6,8	0,5	2,2	-1,6
-CH=O	7,5	0,7	-0,5	5,4	-SO ₃ H	15,0	-2,2	1,3	3,8
-CO-CH ₃	9,3	0,2	0,2	4,2	-F	35,1	-14,3	0,9	-4,4
-COOH	2,4	1,6	-0,1	4,8	-Cl	6,4	0,2	1,0	-2,0
-COOR	2,0	1,0	0,0	4,5	-Br	-5,4	3,3	2,2	-1,0
-CO-NR ₂	5,5	-0,5	-1,0	5,0	-I	-32,3	9,9	2,6	-0,4
-COCl	4,6	2,9	0,6	7,0					
-C≡N	-16,0	3,5	0,7	4,3					

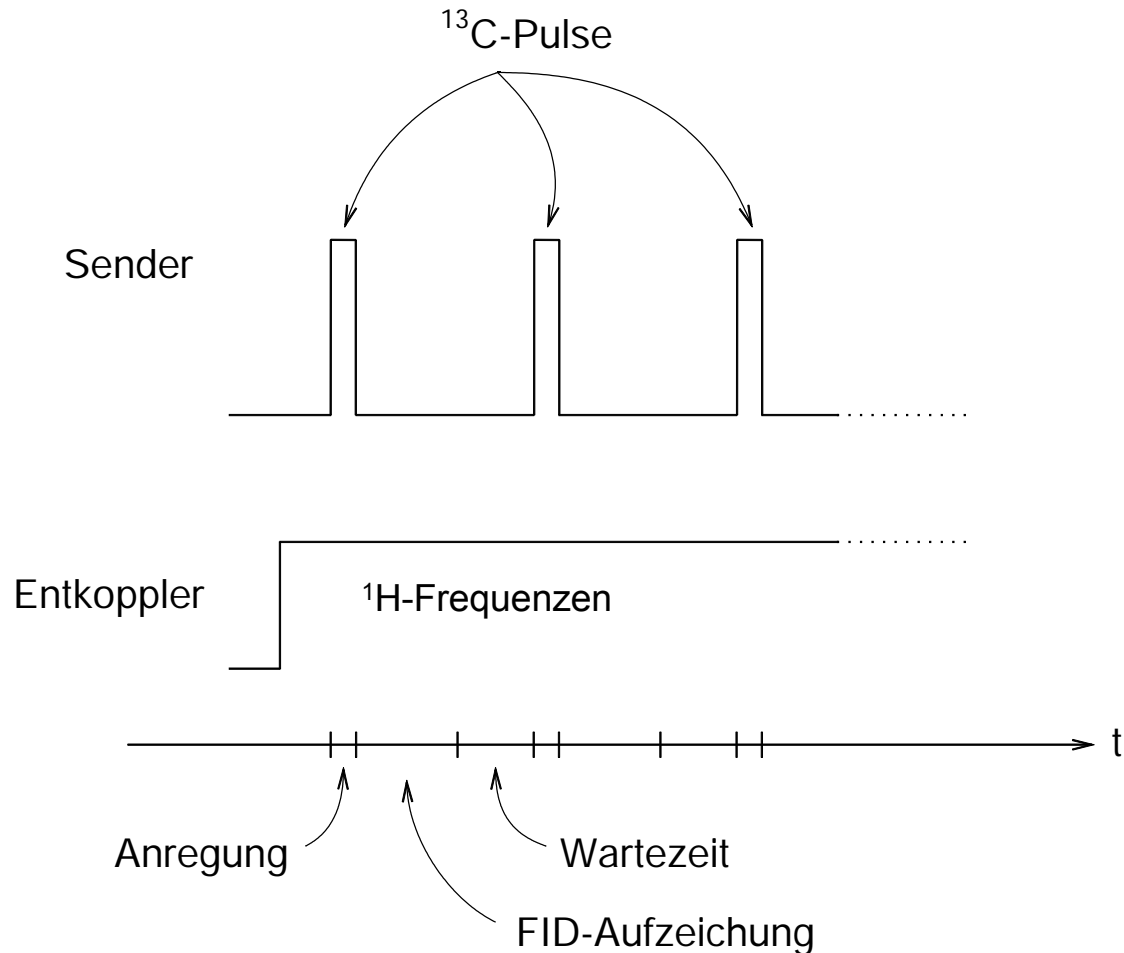
4.3. ^1H -Breitbandentkopplung und Nuclear Overhauser-Effekt NOE

4.3.1. ^1H -Breitbandentkopplung

- Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass in einem nButan-Molekül ein ^{13}C vorkommt, ist $4 \cdot 10^{-4}$
- Deshalb sieht man in ^1H -Spektren die Kopplung mit ^{13}C üblicherweise nicht! Bei starker Vergrößerung erkennt man die sogenannten ^{13}C -Satelliten, aus denen man die direkte $^2J_{\text{C-H}}$ Kopplungskonstante ablesen kann.
- Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass in einem nButan-Molekül 2 ^{13}C -Kerne vorkommen, ist $16 \cdot 10^{-8}$. Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass beide nebeneinander liegen ist $8 \cdot 10^{-8}$. D. h., die Wahrscheinlichkeit, dass man in einem ^{13}C -Spektrum ^{13}C - ^{13}C -Kopplung beobachtet, ist sehr gering. Um ^{13}C - ^{13}C -Kopplungen zu bestimmen benötigt man ^{13}C -markierte Verbindungen oder spezielle Messungen.

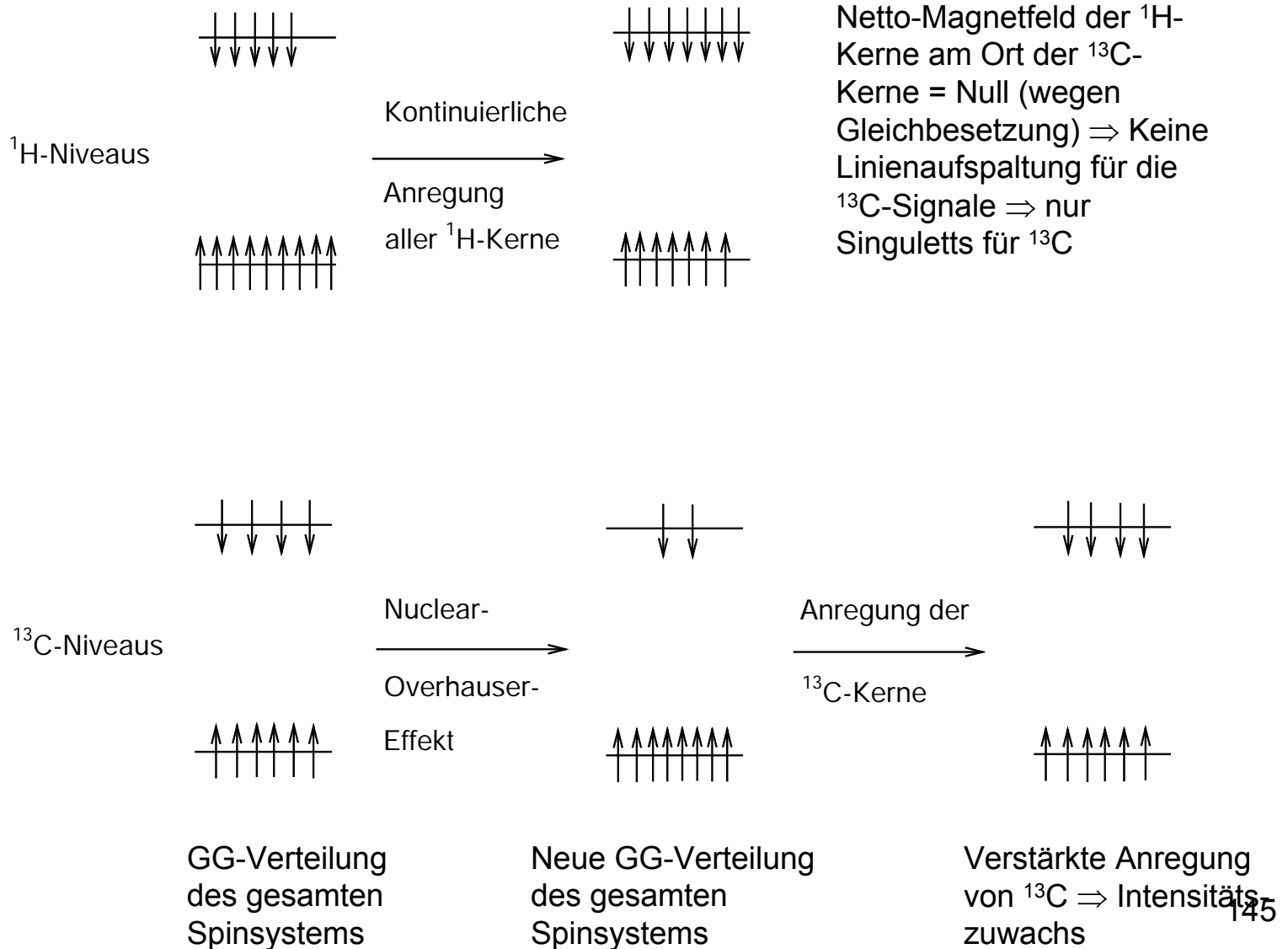
- Achtung! An jedem ^{13}C -Kern (ausser quartären natürlich) sitzt ein ^1H , mit dem es koppeln kann.
- Deshalb sieht man in ^{13}C -Spektren die C-H-Kopplung. D. h. eine CH_3 -Gruppe ergibt ein Quartett, eine CH_2 -Gruppe ein Triplett, eine CH-Gruppe ein Dublett und nur ein quartäres C ergibt ein Singulett.
- Vorteil: Strukturinformation!
- Nachteile: a) zusätzliche Verringerung der Signalintensität!
b) bei komplexen Verbindungen Überlagerung der Multipletts
⇒ mühsame Interpretation der ^{13}C -Spektren.
- Lösung für die Nachteile: Entwicklung von 2 Arten von ^{13}C -NMR-Experimenten
 - a) ein Experiment, bei dem jeder ^{13}C -Kern nur ein Singulett ergibt
⇒ selten Überlagerungen, Signalintensität maximal, leicht interpretierbar ⇒ ^{13}C mit ^1H -Breitbandentkopplung (^{13}C - ^1H -BB).
 - b) ein Experiment, bei dem man Informationen darüber erhält, ob man CH_3 , CH_2 , CH oder C vorliegen hat und ebenfalls nur Singuletts bekommt ⇒ DEPT

- Bei ^{13}C - ^1H -BB strahlt man 2 Pulssorten in bestimmter zeitlicher Abfolge auf die Probe ein: a) ^{13}C -Pulse mit entsprechender Aufnahmezeit (aquisition time) und Wartezeit zur mehr oder weniger vollständigen Relaxation (relaxation delay) und b) kontinuierlich ^1H -Pulse, um alle Kerne anzuregen und Gleichverteilung der Besetzungszahlen der ^1H -Niveaus zu erhalten.



4.3.2. Nuclear-Overhauser-Effekt NOE

- „ ^{13}C - ^1H -BB aus der Sicht der Spins“

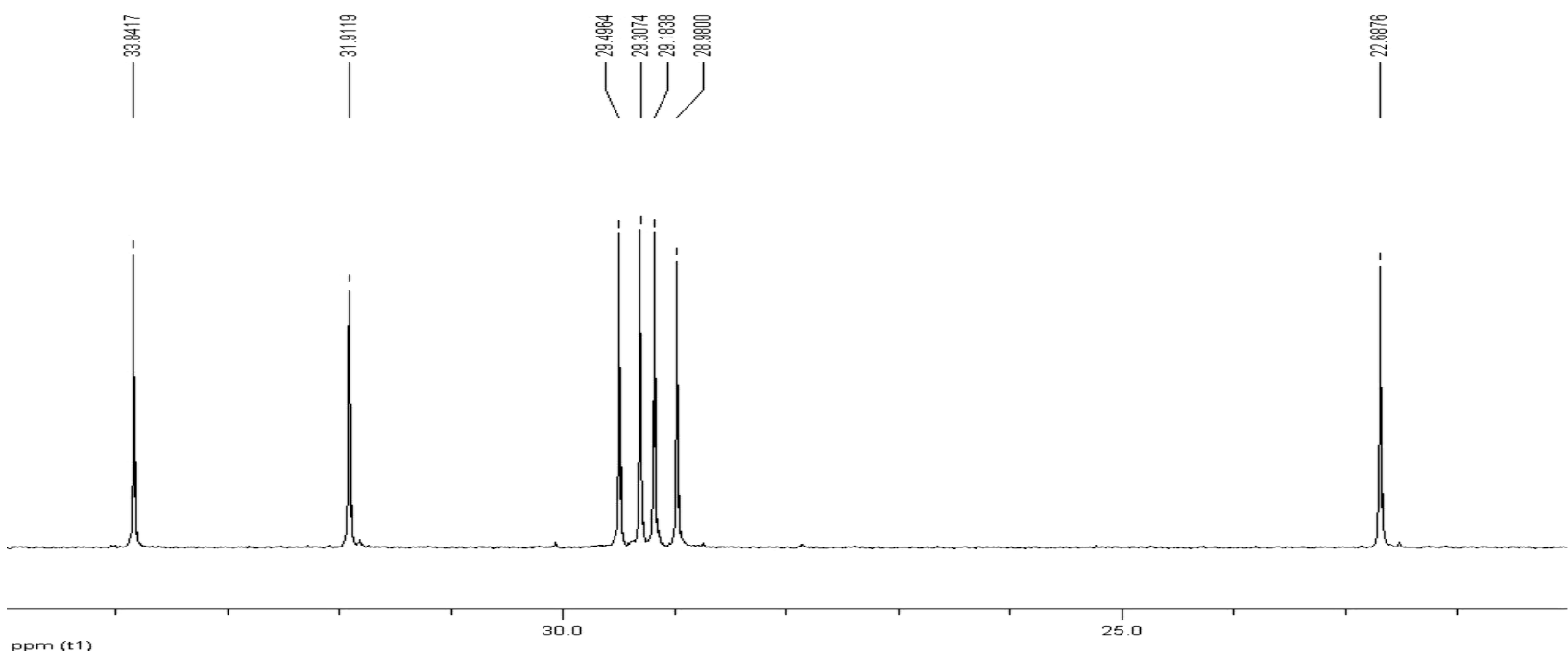
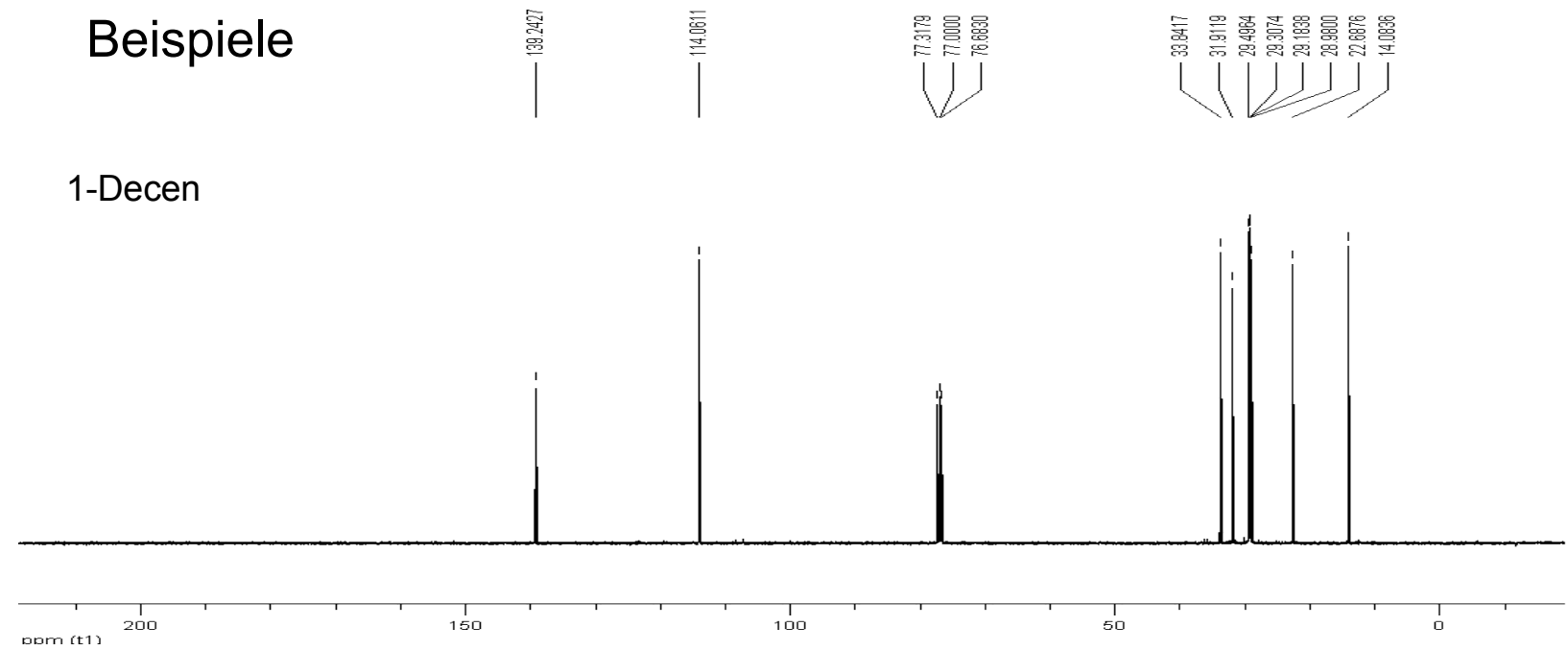


- Durch die kontinuierliche Einstrahlung aller ^1H -Frequenzen erhält man Gleichbesetzung der ^1H -Niveaus. D. h. alle magnetischen Momente der ^1H s heben sich gegenseitig auf. Also verursachen die ^1H -Kerne kein zusätzliches Magnetfeld am Ort der ^{13}C -Kerne. Deshalb erhält man im ^{13}C -Spektrum nur Singulett (man sieht keine Kopplung mehr zwischen ^1H und ^{13}C , deshalb *Entkopplung*).
- Durch die Gleichbesetzung der ^1H -Niveaus wird das Gleichgewicht der Besetzungszahlen des Gesamtspinsystems ($^1\text{H} + ^{13}\text{C}$) gestört. Um dieses GG wieder herzustellen, findet eine „erzwungene“ Relaxation der ^{13}C -Kerne statt \Rightarrow größere Besetzungsunterschiede in den ^{13}C -Niveaus als ohne BB-Entkopplung. Größere Besetzungsunterschiede in den ^{13}C -Niveaus bedeutet *verstärkte Anregung von ^{13}C -Kernen* und damit *größere Signalintensität*. Diesen Effekt bezeichnet man als *Nuclear-Overhauser-Effekt* (abgekürzt NOE oder nOe).
- ^{13}C -NMR-Spektren werden routinemäßig heute immer breitbandentkoppelt aufgenommen.

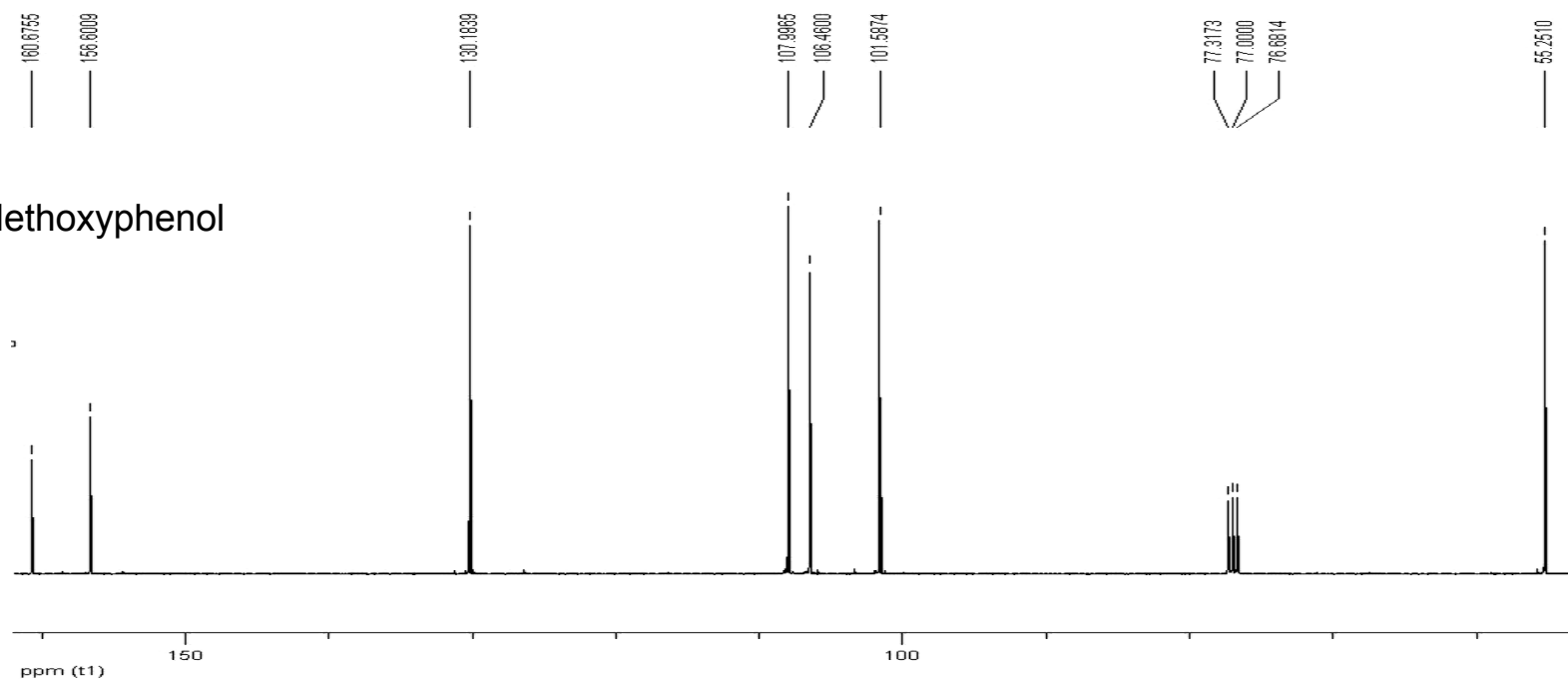
-

Beispiele

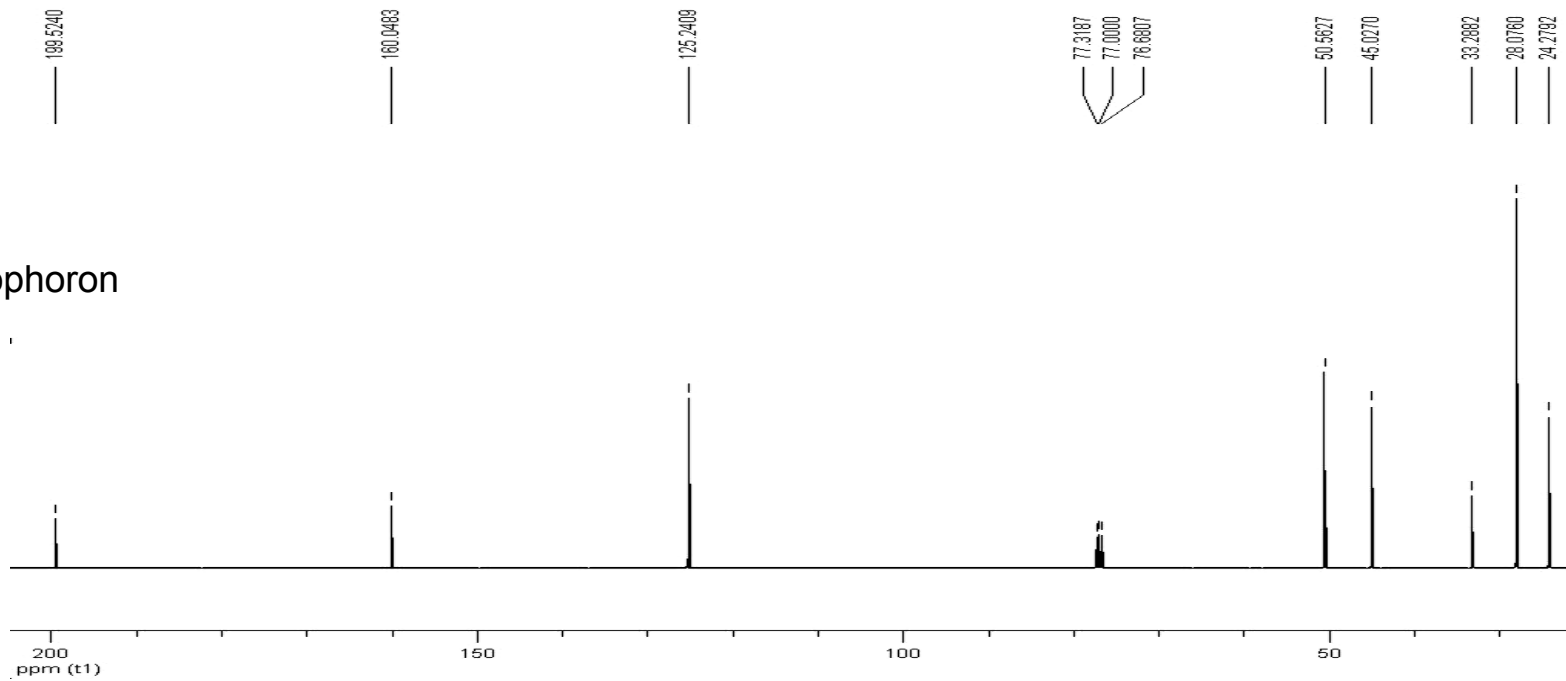
1-Decen



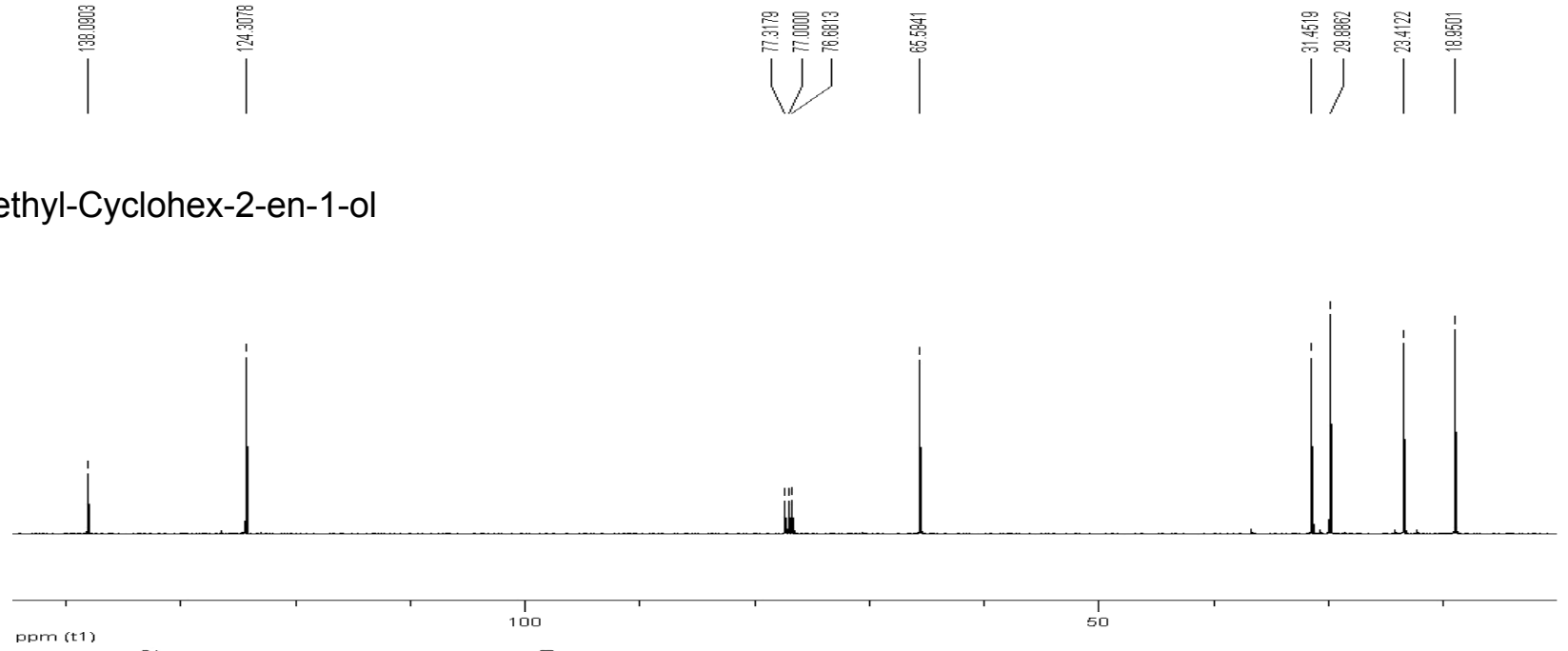
3-Methoxyphenol



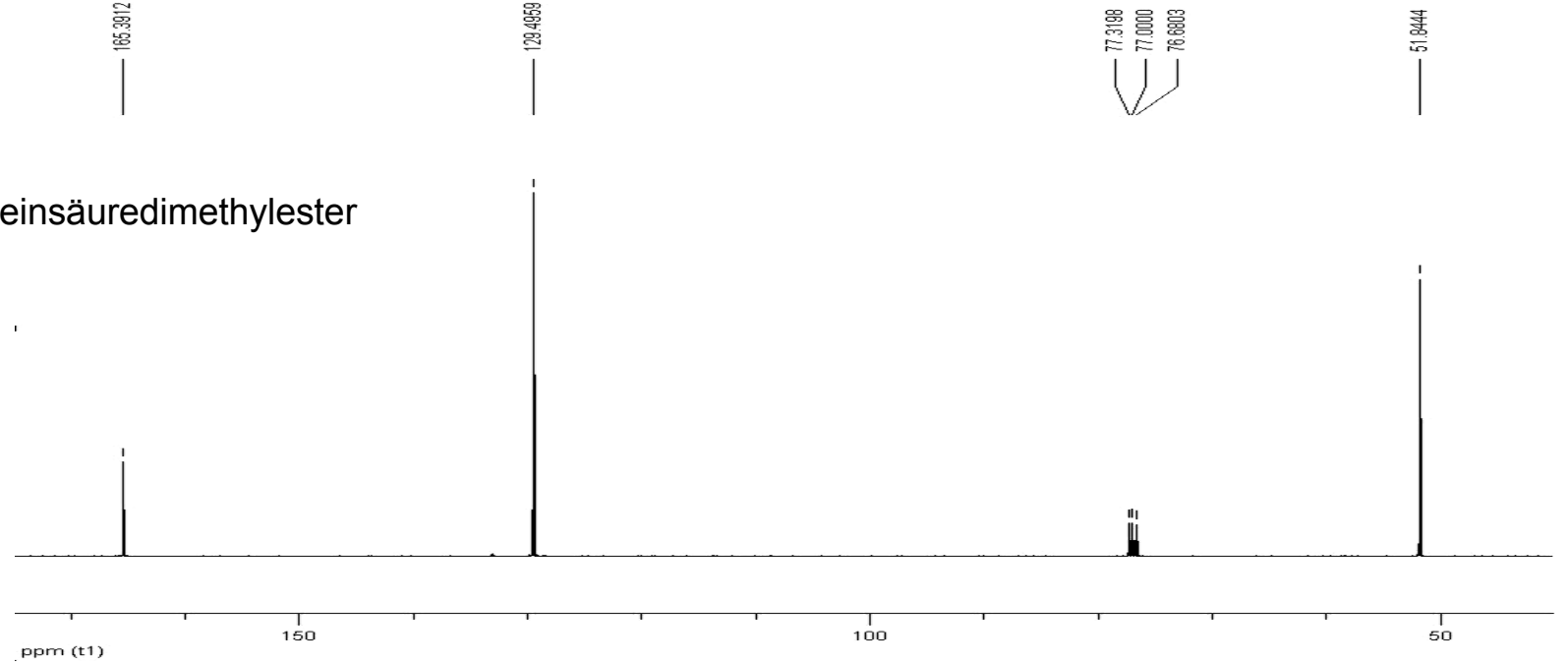
Isophoron



3-Methyl-Cyclohex-2-en-1-ol



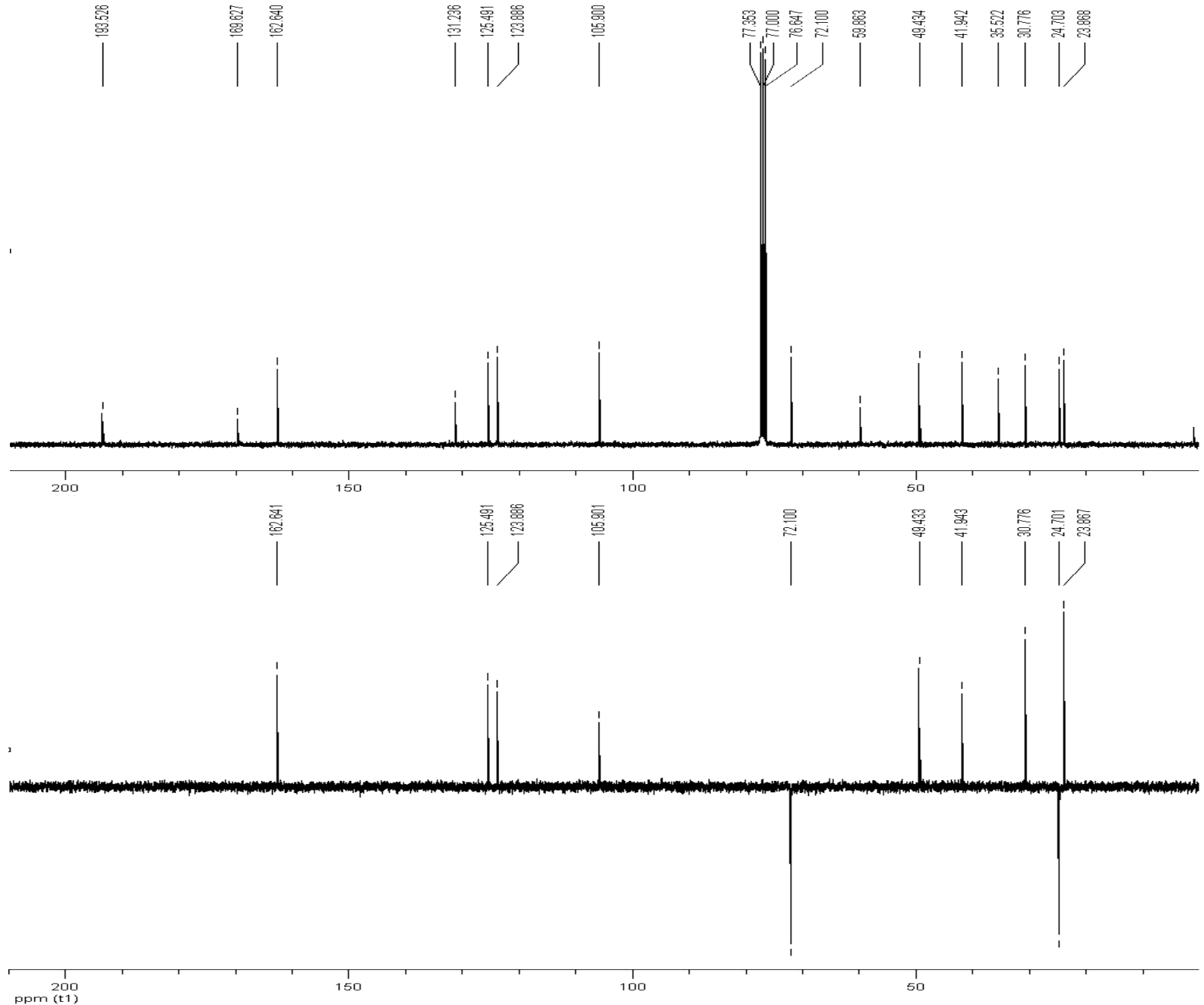
Maleinsäuredimethylester



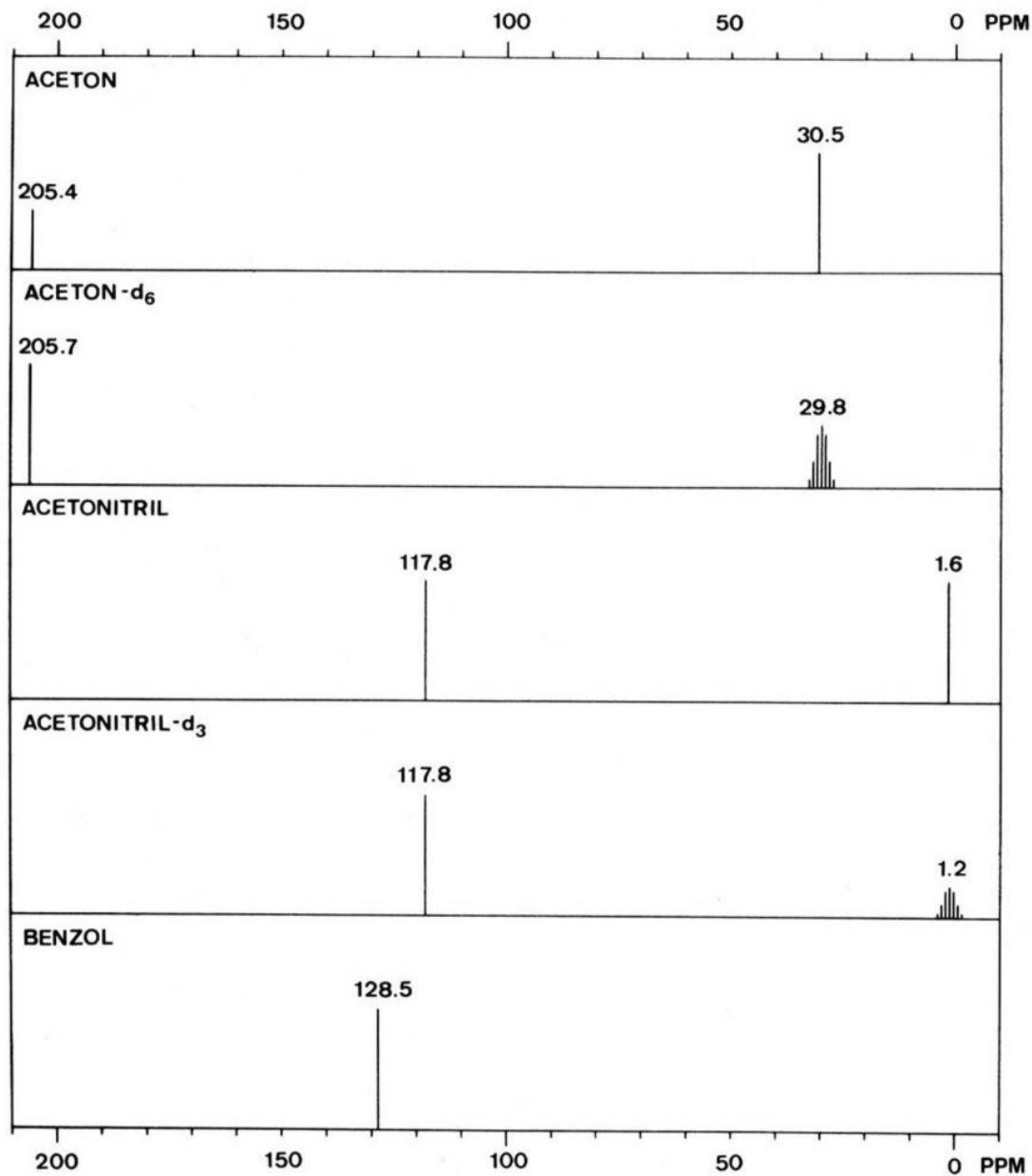
4.4. ^{13}C -DEPT-Spektren

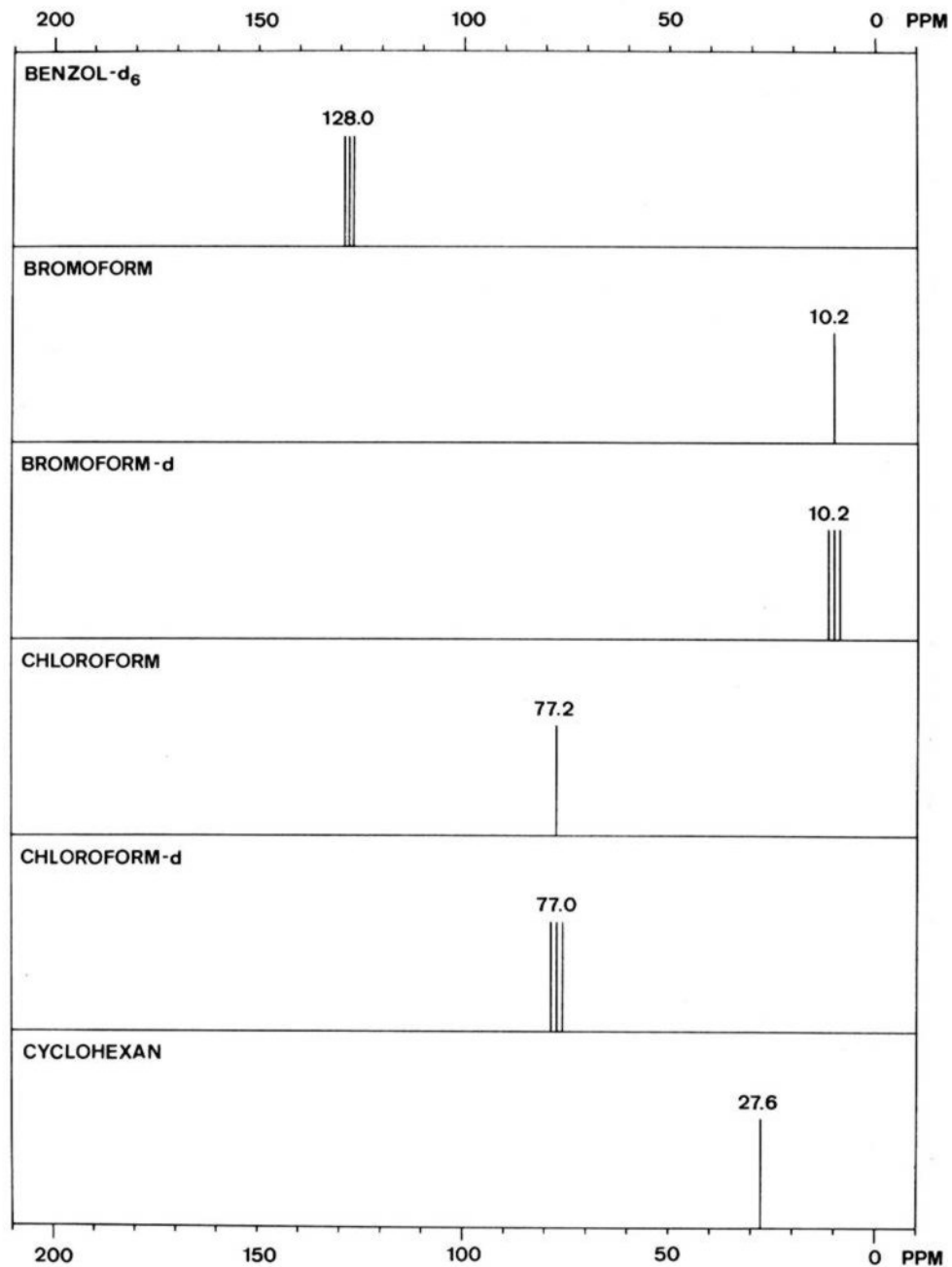
- Durch ^1H -BB-Entkopplung gewinnt ein ^{13}C -NMR-Spektrum an Übersichtlichkeit, es geht aber Strukturinformation verloren.
- Durch spezielle Pulssequenzen (Folge von Pulsen unterschiedlicher Dauer und Intensität mit unterschiedlichen Wartezeiten zwischen den einzelnen Pulsen) kann man ^{13}C -NMR-Spektren aufnehmen, die nur die C-Atome von CH-Einheiten zeigen (als Singulets), oder die nur die C-Atome von CH, CH_2 und CH_3 -Gruppen zeigen, wobei CH_2 negative Signale ergeben. Diese speziellen Pulsfolgen heißen *Distortionless enhancement by polarization transfer* oder kurz DEPT.
- DEPT 90: zeigt nur CH
- DEPT 135: zeigt CH und CH_3 positiv, CH_2 negativ
- Durch Aufnahme von ^{13}C - ^1H -BB-NMR-Spektren, DEPT 90 und DEPT 135 kann man alle C-Atome eines Spektrums als C, CH, CH_2 und CH_3 klassifizieren.
- Wichtig: in DEPT-Spektren sieht man keine Lösungsmittelsignale!

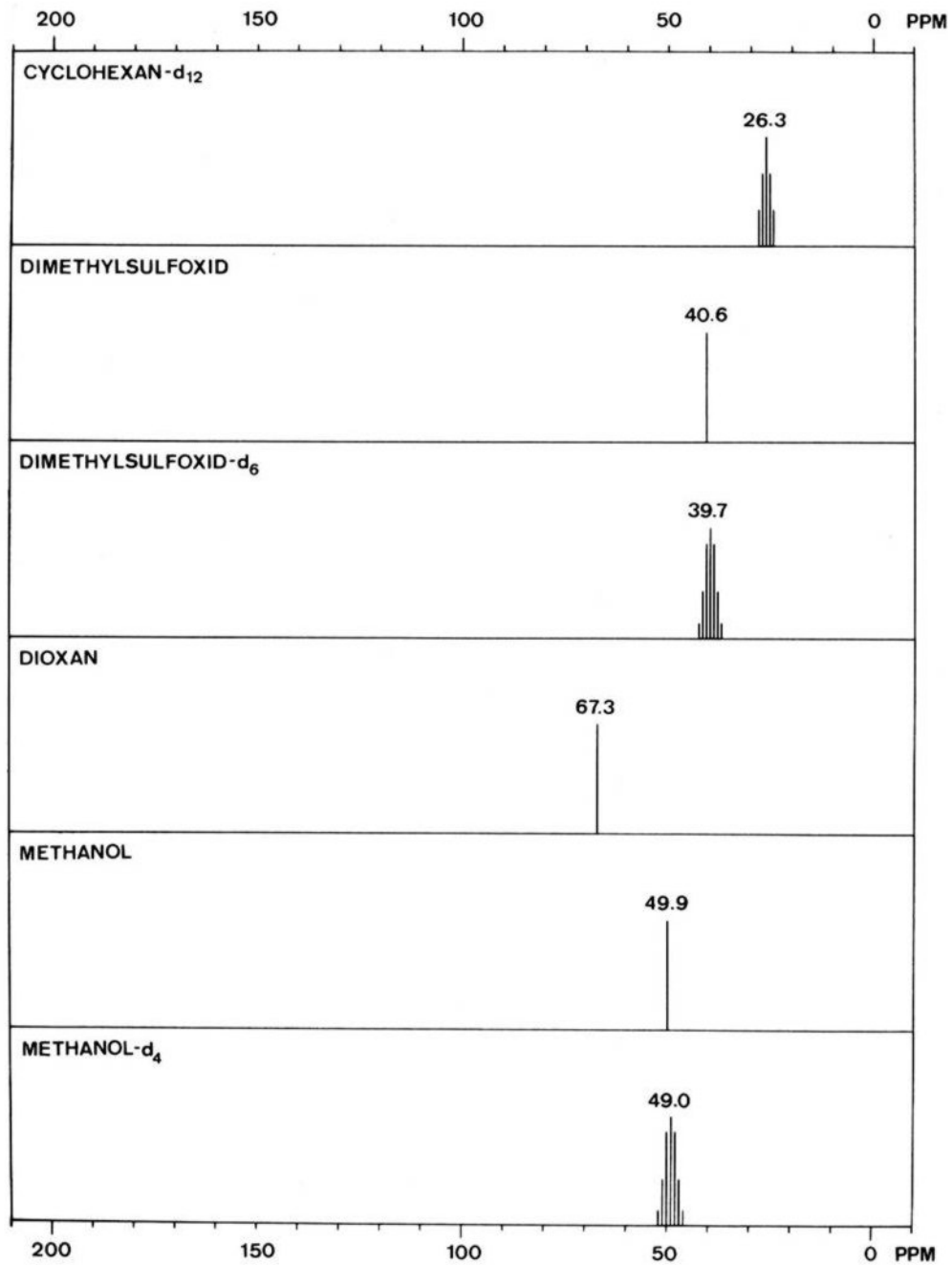
Beispiel

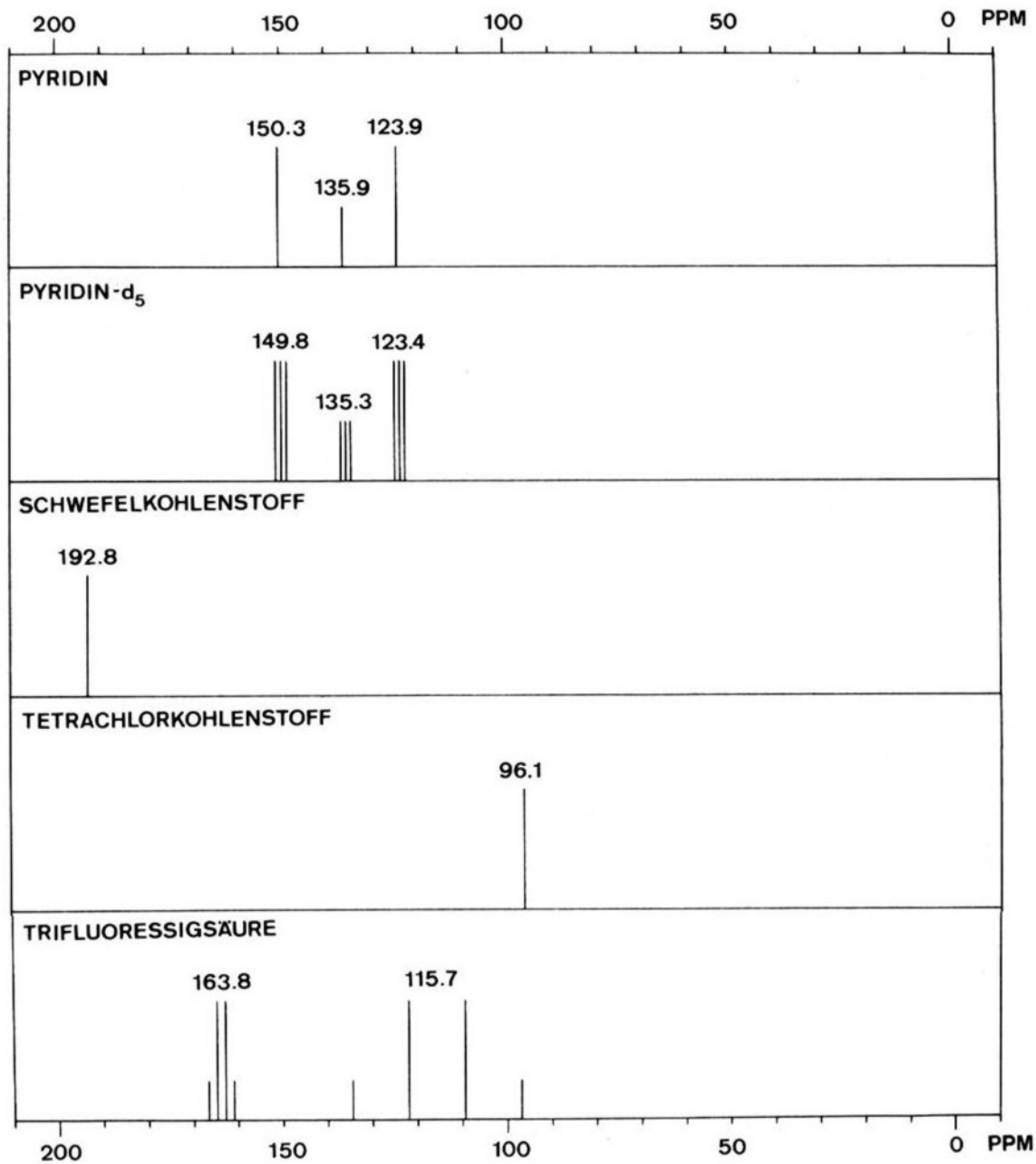


4.5. Lösungsmittelsignale in ^{13}C -Spektren



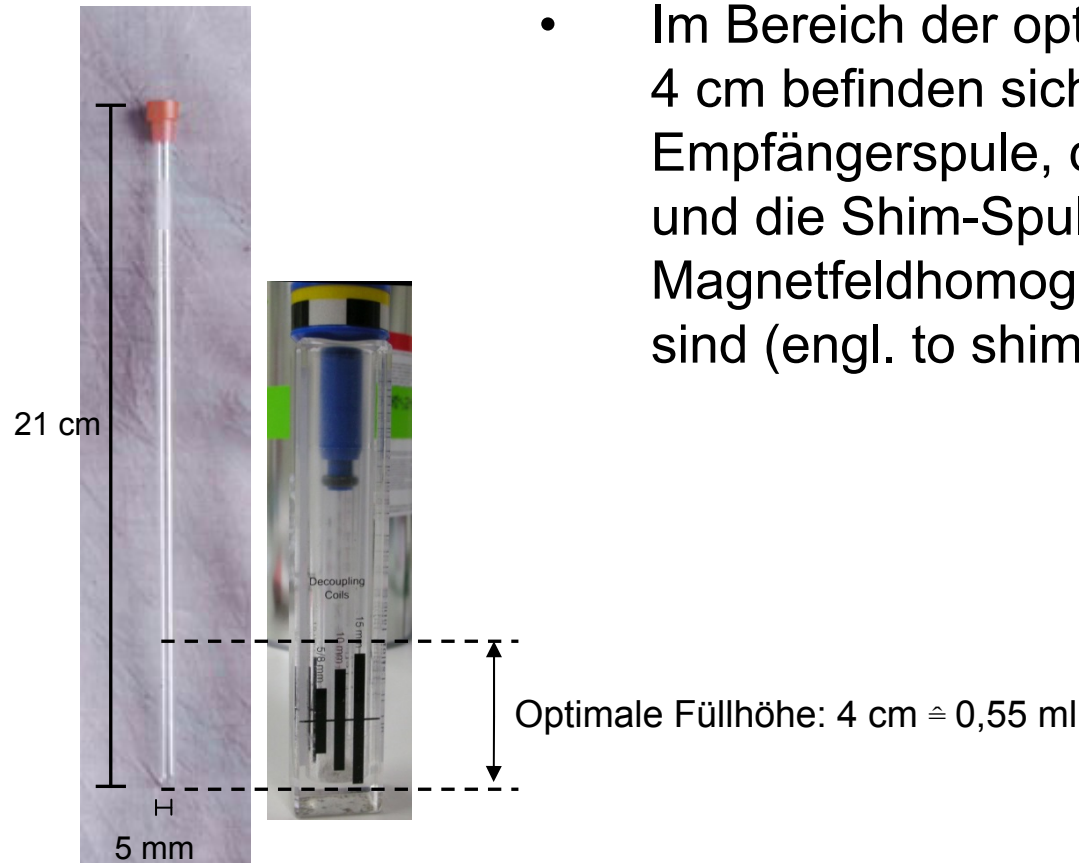






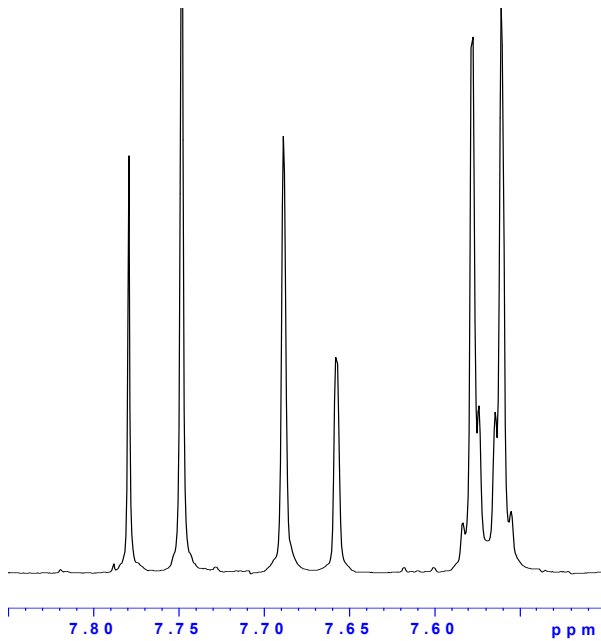
4.6. Probenvorbereitung für NMR-Spektren

- Die Vorbereitung der Probe für die Messung ist *extrem* wichtig, um gute Spektren zu erhalten.
- Die Spektrenqualität hängt ab von der *Substanzkonzentration* im Bereich der Messspule *und* von der *Probenhomogenität*.

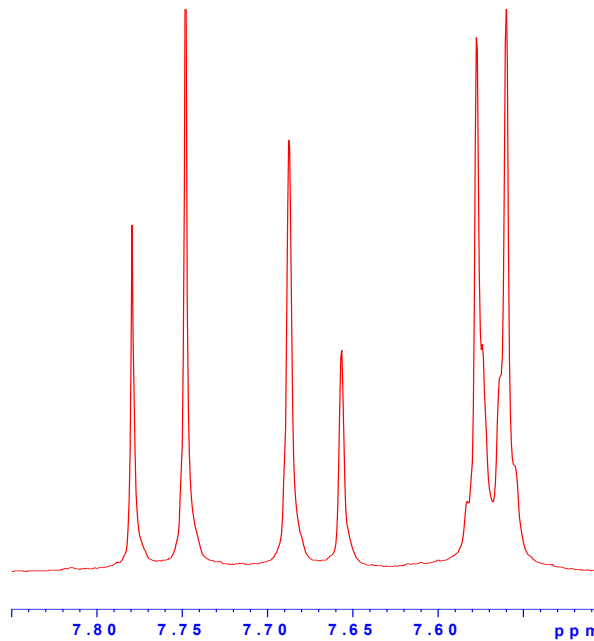


- Im Bereich der optimalen Füllhöhe von 4 cm befinden sich die Sender- und Empfängerspule, die Entkopplerspule und die Shim-Spulen, die für die Magnetfeldhomogenität verantwortlich sind (engl. to shim = anpassen).

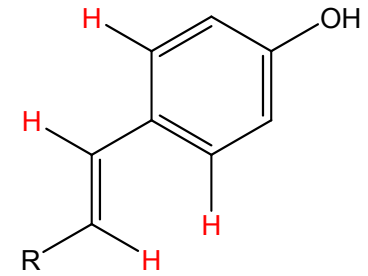
4.6.1 Einfluss der Füllhöhe des NMR-Röhrchens



Füllhöhe: 4 cm



3,5 cm



- Bei der korrekten Füllhöhe erkennt man bei dem rechten Signal noch den para-disubstituierten Aromaten, bei der zu niedrigen Füllhöhe sieht man das nicht mehr.
- Wenn die Shim-Spulen kein homogenes Magnetfeld hinbekommen, dann haben die Signale „Shimfüße“.

4.6.2 Einfluss der Substanzkonzentration

- Die optimale Füllhöhe *muss unbedingt eingehalten werden!!!*
- Füllt man das NMR-Röhrchen zu hoch, dann „verschenkt“ man Substanz, füllt man das Röhrchen zu niedrig, dann kann das NMR-Gerät das Magnetfeld nicht mit Hilfe der Shim-Spulen homogen machen und man erhält entweder Spektren mit unsymmetrischen Peaks oder die Probe wird wieder ausgeworfen, ohne zu messen.
- Für Substanzen mit $M \leq 500$ sind folgende Probenmengen optimal:
 $^1\text{H-NMR}$: 5 – 10 mg für 16 scans
 $^{13}\text{C-NMR}$: 25 für 512 oder 1024 scans, 50 mg für 32 scans
- Zu große Probenmengen führen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu starken Linienverbreiterungen und geringer Auflösung.
- Zu große Probenmengen schaden im $^{13}\text{C-NMR}$ nicht!
- **Fazit: Man *muss die Probenmenge in einem externen Gefäß abwiegen!!!***

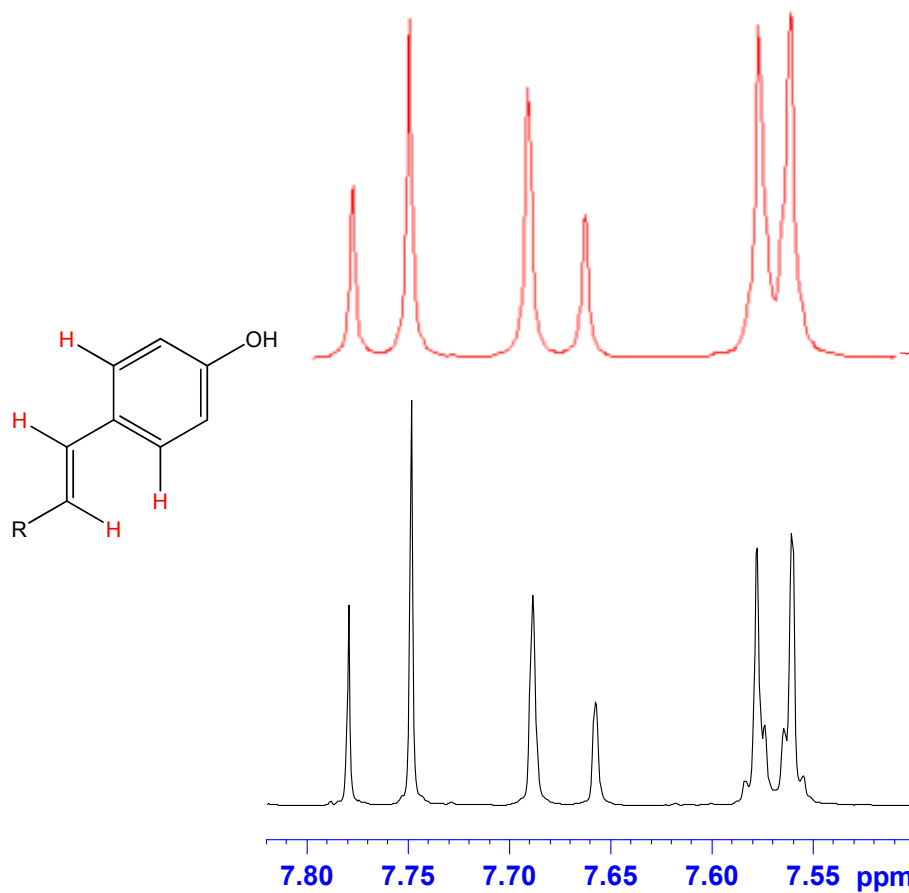


GEHT GAR NICHT: SUBSTANZ IN'S RÖHRCHEN FÜLLEN UND MIT LM AUFFÜLLEN



4.6.2 Einfluss von Feststoffen in der Lösung

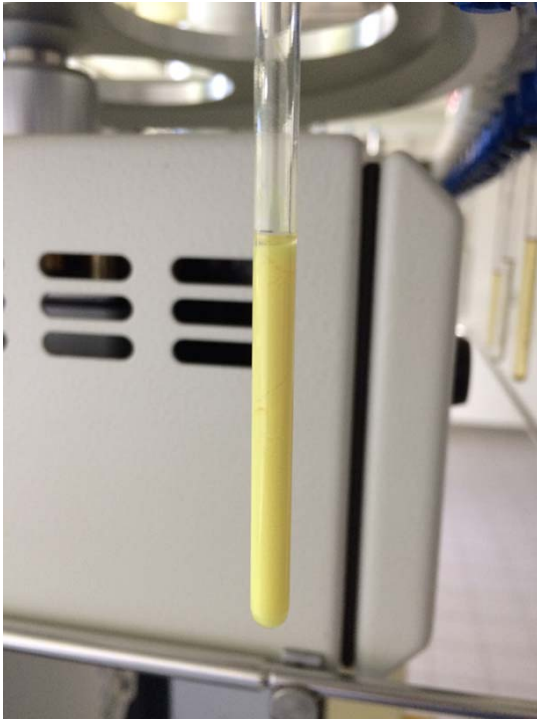
- Feststoffe in der NMR-Lösung (Schwebeteilchen, Fuseln von Filterpapier, ungelöste Substanz) führen zu lokalen Magnetfeldinhomogenitäten, die wiederum zu Linienverbreiterung führen.



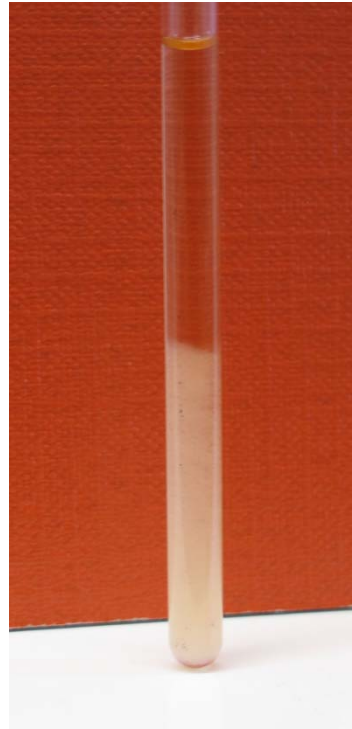
Lösung mit
Schwebeteilchen

Klare Lösung

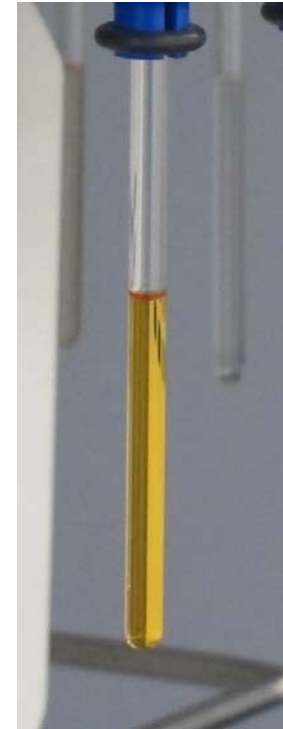
- Deshalb: **Lösung beim Einfüllen in´s NMR-Röhrchen unbedingt filtrieren!!!**
- **Vorgehensweise:**
 - 1) von einem Filterpapier ein kleines Stück abreißen und zwischen den (sauberen!) Fingern zu einer Kugel formen.
 - 2) Kugel in eine *kurze* Pasteurpipette geben und mit einer *langen* Pasteurpipette fest in die Verengung der *kurzen* Pasteurpipette stopfen („kleinster Filter der Welt“).
 - 3) Ein NMR-Röhrchen in ein Becherglas stellen und den kleinsten Filter der Welt in das NMR-Röhrchen stecken.
 - 4) NMR-Lösung, die man mit *abgewogener* Substanz in einem *externen* Gefäß mit *abgemessener* Lösungsmittelmenge hergestellt hat, mit einer Pasteurpipette in den kleinsten Filter der Welt füllen und die Lösung mit einem Pipettenhütchen durch die Papierkugel pressen. Schwebeteilchen, Fuseln und ungelöste Probensubstanz bleiben zurück und im NMR-Röhrchen befindet sich eine klare Lösung.
 - 5) NMR-Röhrchen mit einer Kappe verschließen und beschriften (mit wasserunlöslichem Edding).



So nicht!!!

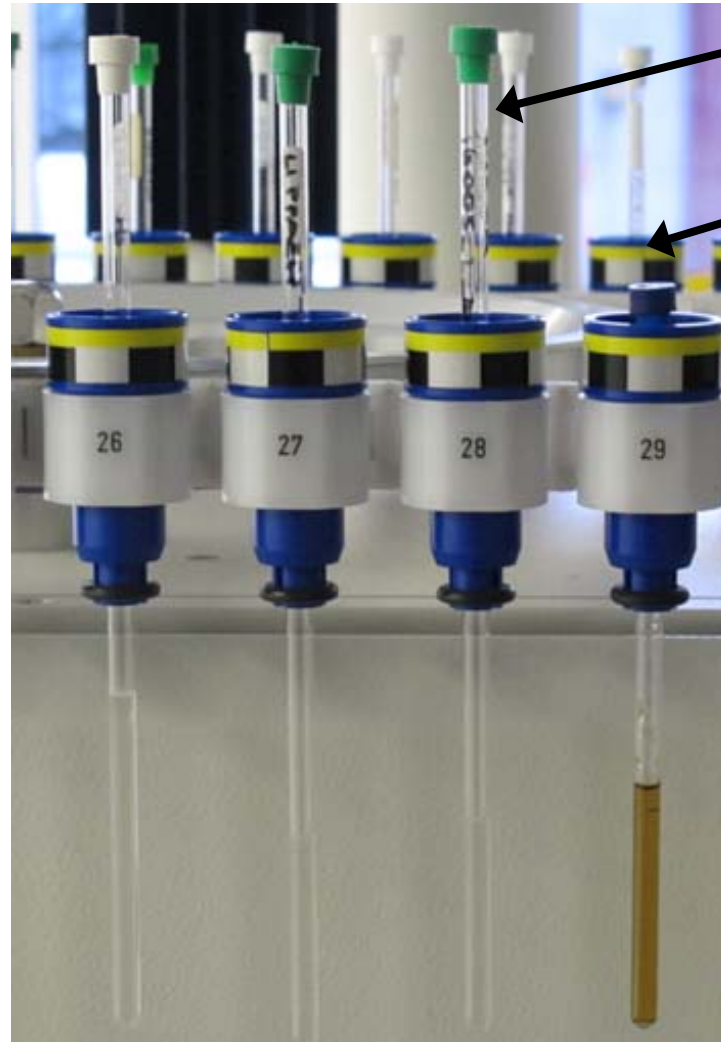
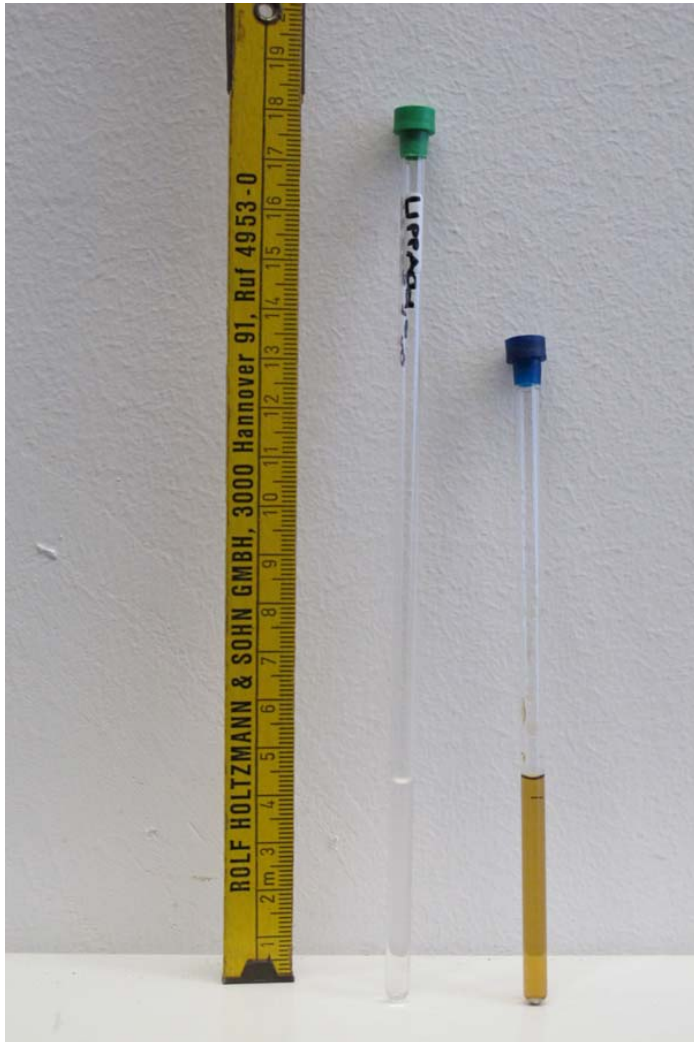


So auch nicht!!!



**So muss es
aussehen!!!**

- Außerdem wichtig: Das NMR-Röhrchen muss mindestens 17 cm lang sein.
Wenn es zu kurz ist, kann es der automatische Probenwechsler mit seinem Greifer nicht packen!!!



Hier packt der Greifer das Röhrchen

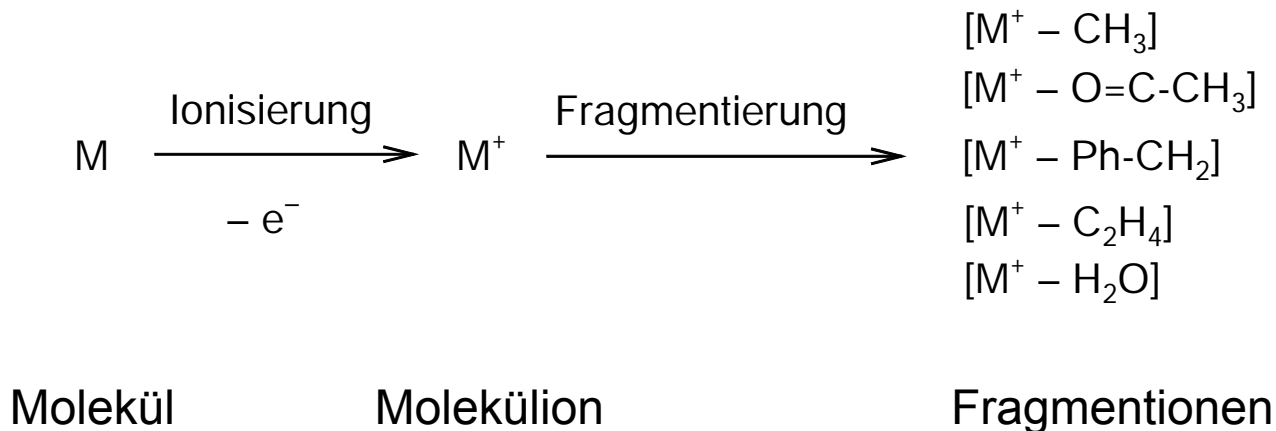
Hier kann der Greifer das Röhrchen nicht anpacken
£ Probe wird nicht gemessen!!!

- Fazit: mit diesen einfachen Richtlinien zur Probenvorbereitung erhalten Sie *mit geringem Aufwand* immer gute Spektren!
- Bedenken Sie dabei: *die NMR-Profis betreiben einen sehr viel höheren Aufwand zur Probenvorbereitung.* a) Lösung in einem externen Gefäß herstellen b) filtrieren und in´s NMR-Röhrchen mit NS10-Schliff füllen c) Kern mit Hahn auf den Schliff setzen, Hahn zumachen, Vakuumpumpe ($p < 10^{-6}$ mbar (!!!)) anschließen d) Inhalt des NMR-Röhrchens mit fl. N₂ einfrieren e) Hahn zur Vakuumpumpe aufmachen und Röhrchen evakuieren (entgasen) f) Inhalt unter Vakuum auftauen lassen g) die Schritte d) bis f) mind. 3 mal wiederholen h) zum Schluss, Vakuum mit He-Gas auffüllen i) NMR-Röhrchen knapp unter Schliff abschmelzen.
- Durch das Entgasen der Probe wird der *paramagnetische* Sauerstoff (Diradikal) aus der Probe entfernt und damit der letzte externe Einfluss auf die Linienbreite eliminiert! Entgaste Proben ergeben NMR-Spektren mit sehr scharfen Linien und entsprechend sehr guter Auflösung!

5. Massenspektrometrie

5.1. Einführung – Was ist Massenspektrometrie

- Massenspektrometrie ist eine Methode zur Bestimmung von Massen von Ionen. Bei der Untersuchung von Substanzen werden die Moleküle ionisiert, die erhaltenen Ionen werden analysiert.
- Ionen: a) Kationen (seltener Anionen), die durch einfache Ionisierung vom zu untersuchenden Molekül entstehen = Molekülionen.
b) Kationen, die durch Fragmentierungsreaktionen (= definierte Zerfallsreaktionen) vom Molekülion entstehen.

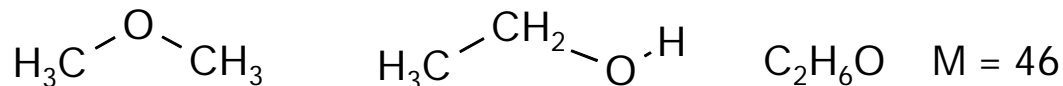


- Aus der Masse des Molekülions kann man bei speziellen Messungen die Summenformel der Substanz bestimmen (Massenspektrometrie als Alternative zur Elementaranalyse).
- Aus der Summenformel kann man die Doppelbindungsäquivalente berechnen:

$$DBE = \frac{(2a + 2) - b}{2} \quad \text{für } C_aH_bO_c$$

$$DBE = \frac{(2a + 2) - (b - d)}{2} \quad \text{für } C_aH_bO_cN_d$$

- Aus der Masse der Fragmentationen erhält man Strukturinformation (die Fragmente, die abgespalten werden, müssen im Molekülion vorhanden gewesen sein!)
- Wenn man bei Massenspektren nur nach dem Molekülion schaut, dann können einem gravierende Fehler unterlaufen! Die Masse des Molekülions sagt noch nichts aus über die Struktur!



- Unterschiede zur NMR-Spektroskopie

NMR

zerstörungsfreie Methode

Substanzbedarf: einige mg

Wechselwirkung mit Strahlung

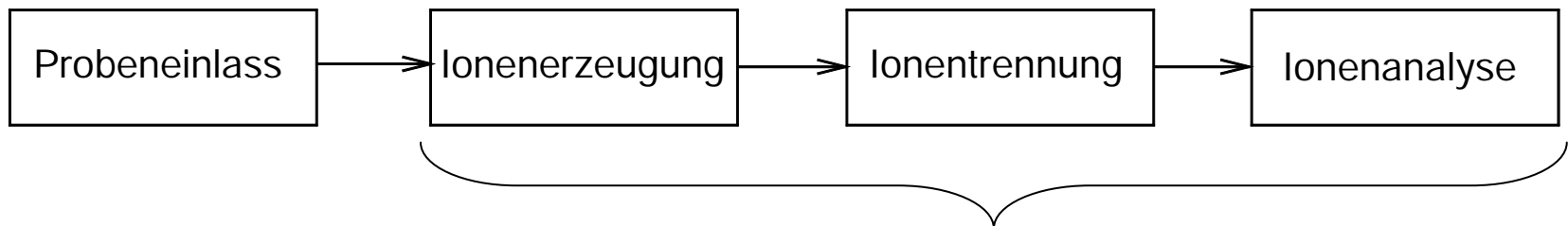
Massenspektrometrie

nicht zerstörungsfrei

0,1 mg bis einige pg (!)

keine Wechselwirkung mit Strahlung

- Prinzipieller Aufbau eines Massenspektrometers



Befindet sich meist im Hochvakuum 10^{-4} bis 10^{-5} Pa
(10^{-6} bis 10^{-8} Torr)

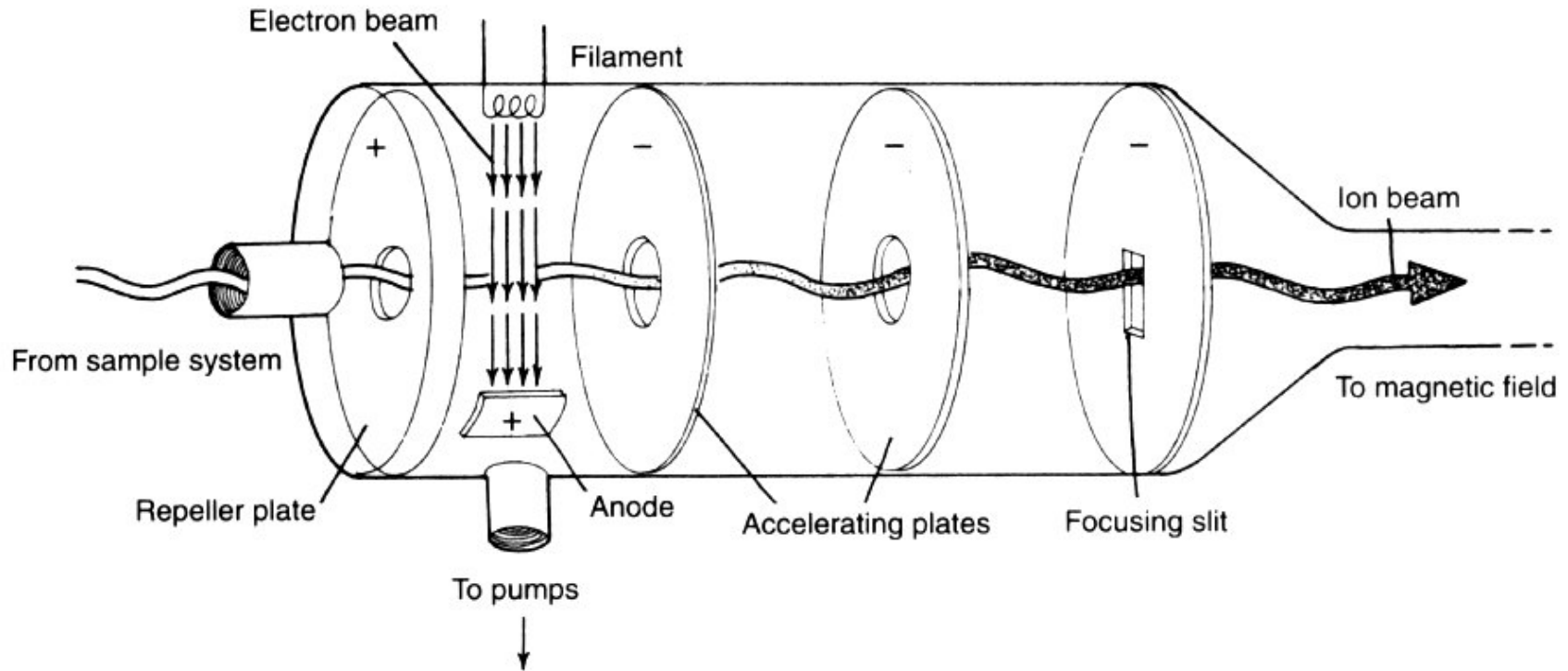
- Wichtig: bei der Ionenanalyse wird nicht die Ionenmasse m registriert, sondern der Quotient aus m und der Ladung des Ions z (m/z). Wenn einfach geladene Ionen erzeugt werden, erhält man direkt die Ionenmasse m .

5.2. Probeneinlass und Ionisierungsmethoden

5.2.1. Elektronenstossionisation (EI)

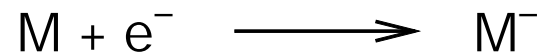
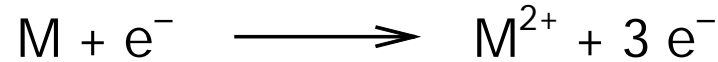
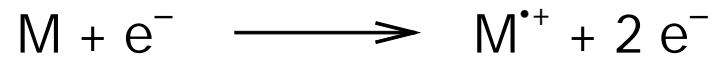
- Etwa 0,1 mg der zu untersuchenden Substanz wird in einen kleinen Metalltiegel (ca. 1 mm Durchmesser und 2-3 mm Länge) gefüllt. Der Metalltiegel wird dann mit einem Deckel verschlossen. Im Deckel befindet sich ein sehr kleines Loch. Der verschlossene Metalltiegel kommt in eine Halterung („Schubstange“), die durch eine Öffnung in die Probenkammer geschoben wird.
- Nun wird die Probenkammer evakuiert. Dabei verdampft ein Teil der Substanz (Substanz muss unzersetzt verdampfbar sein!) und gelangt durch das kleine Loch strahlförmig in die Probenkammer. Von dort fliegen die Moleküle in die Ionisationskammer.
- In der Ionisationskammer beträgt der Druck nur noch 10^{-5} bis 10^{-4} Pa (10^{-7} bis 10^{-6} mbar). Dort werden die Moleküle mit energiereichen Elektronen beschossen (50-70 eV).
- Ionisierungsenergie organischer Moleküle: 5-15 eV

- Die energiereichen Elektronen stoßen mit den Molekülen zusammen und schlagen dabei ein Elektron aus den Molekülen heraus und erzeugen so das Molekülion, das noch einen Teil der kinetischen Energie der schnellen Elektronen besitzt.



- Die erzeugten Ionen werden durch eine Beschleunigungsspannung beschleunigt, nochmals fokussiert und gelangen dann zur Ionentrennung.

- Prozesse, die **bei** der Elektronenstossionisation ablaufen:



} selten

- Prozesse, die **nach** der Elektronenstossionisation ablaufen:

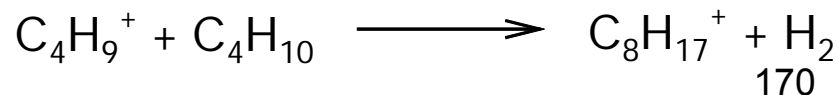
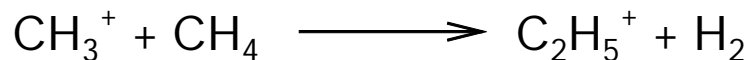
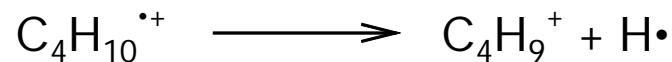
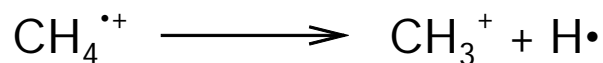
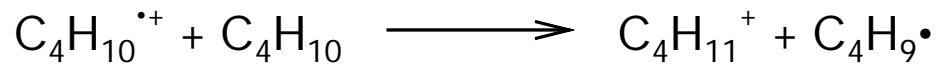
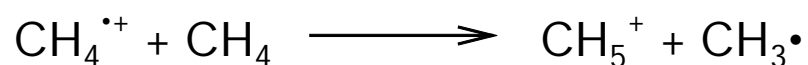
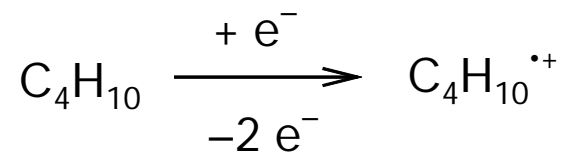
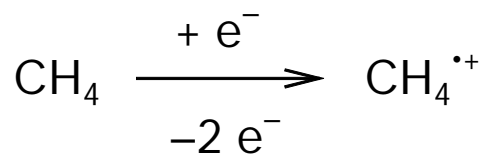


} Fragmentierungsreaktionen

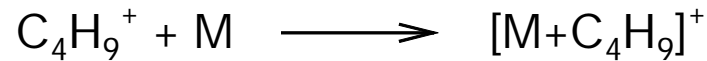
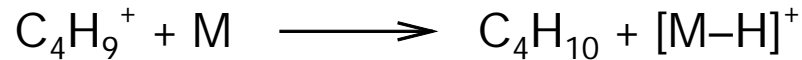
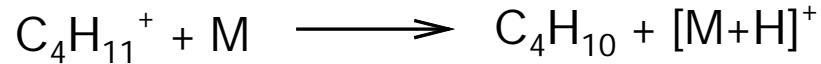
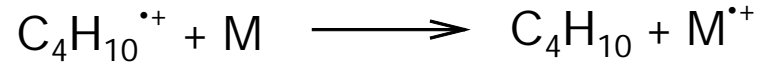
- Zunächst werden Molekülonen $M^{\bullet+}$ erzeugt, die man im Massenspektrum (nach der Ionenanalyse) erkennen kann.
- Je nach Stabilität der Molekülonen fragmentieren diese mehr oder weniger stark auf dem Weg zur Ionenanalyse.
- Stabiles $M^{\bullet+} \Rightarrow$ geringe Fragmentierung \Rightarrow großer $M^{\bullet+}$ -Peak
- Instabiles $M^{\bullet+} \Rightarrow$ starke Fragmentierung \Rightarrow kleiner $M^{\bullet+}$ -Peak

5.2.2. Chemische Ionisation (CI)

- Zusätzlich zur untersuchenden Substanz bringt man in die Ionisationskammer noch einen großen Überschuss eines sogenannten Reaktivgases ein.
- Als Reaktivgase verwendet man meist CH_4 oder *iso*-Butan.
- Durch den Überschuss an Reaktivgas wird durch die energiereichen Elektronen eher das Reaktivgas ionisiert als die zu untersuchende Substanz.
- Prozesse, die bei der Chemischen Ionisation im Reaktivgas ablaufen:



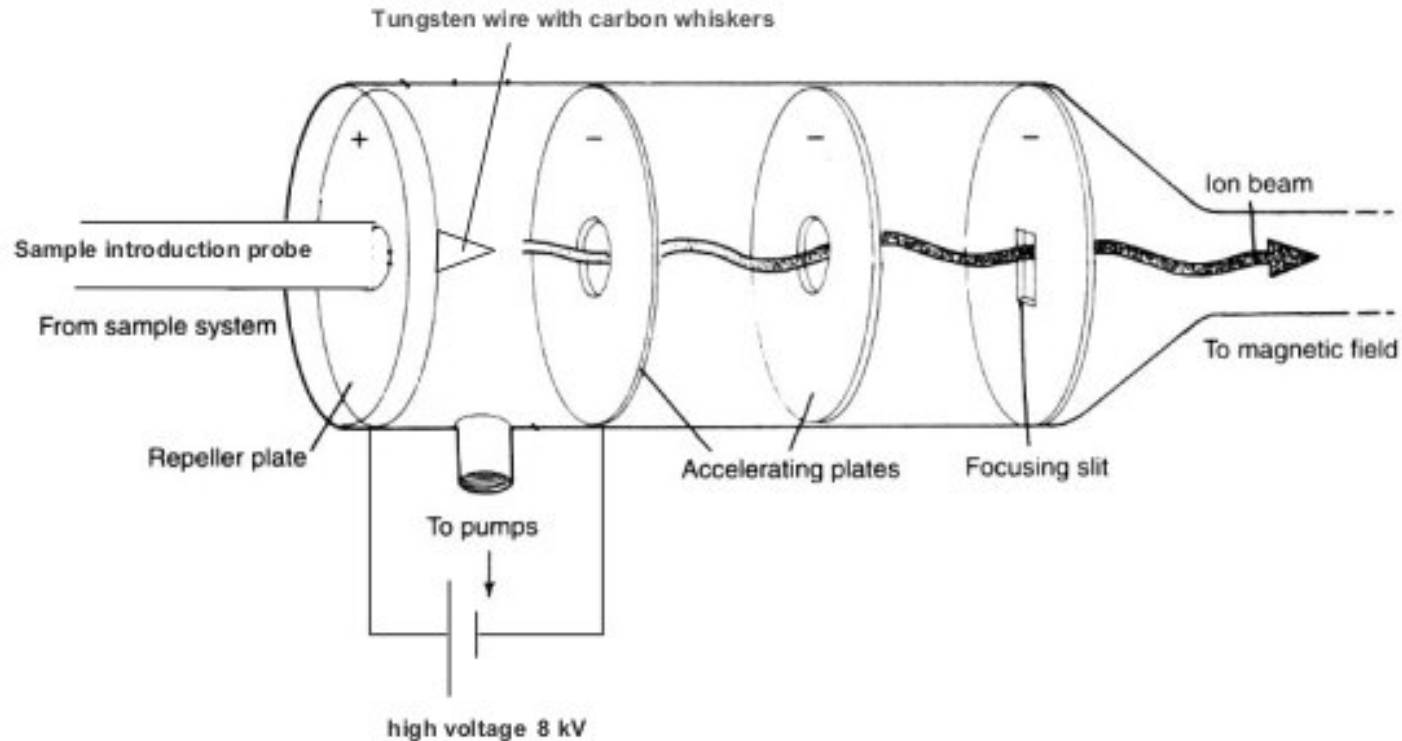
- Die Ionen, die aus dem Reaktivgas entstehen, reagieren nun mit den Probenmolekülen und ionisieren diese auf verschiedene Arten.



- Deshalb beobachtet man in CI-Massenspektren neben M^+ auch $[\text{M}+1]^+$, $[\text{M}-1]^+$ und $[\text{M}+57]^+$.
- CI ist schonendere Ionisierungsmethode als EI $\Rightarrow \text{M}^+$ ist bei CI-Spektren oft intensiver als bei EI-Spektren \Rightarrow weniger Fragmentierung von M^+
- Weniger Fragmentierung bei CI \Rightarrow weniger Information über die Struktur von M.
- Wichtig für EI und CI: Substanz muss unzersetzt verdampfbar sein. Geeignet für Molekülmassen bis ca. 1000.

5.2.3. Felddesorption (FD)

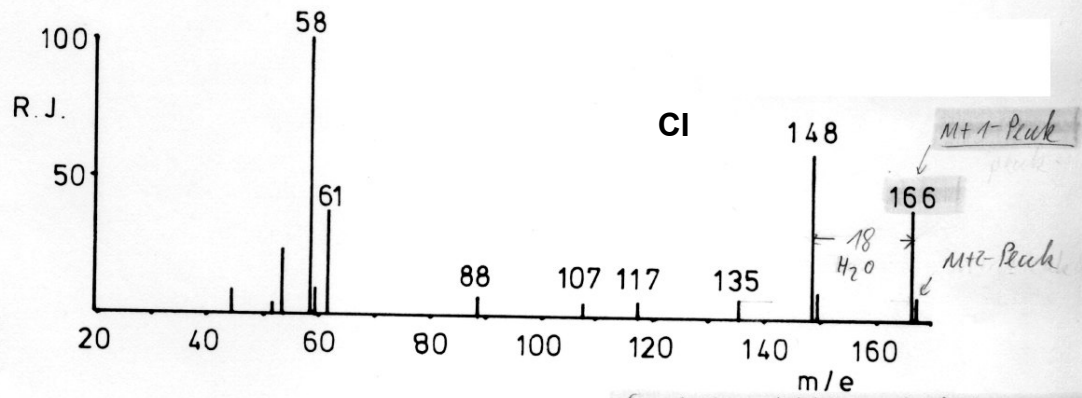
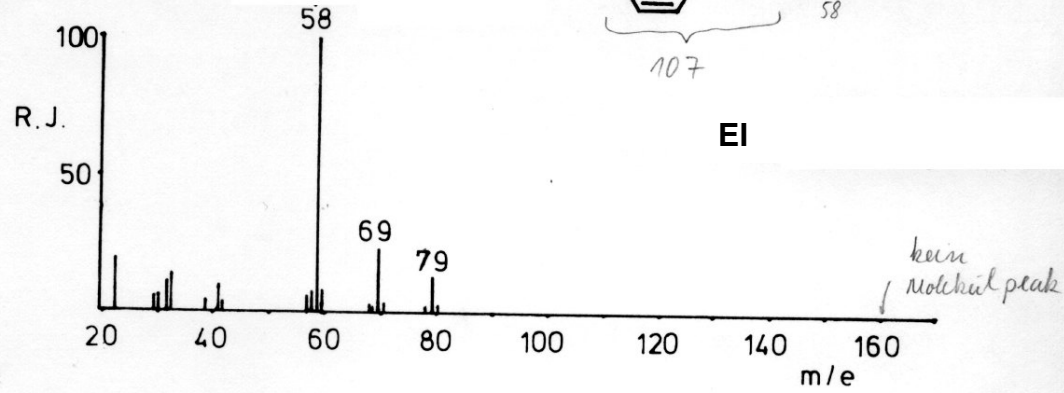
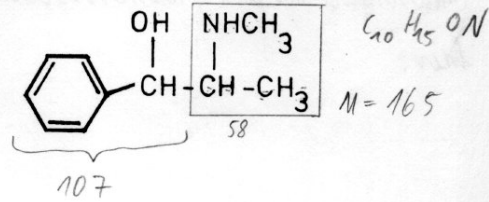
- Die Felddesorption wurde für schwerflüchtige Substanzen entwickelt, die nicht unzerstört verdampfbar sind.



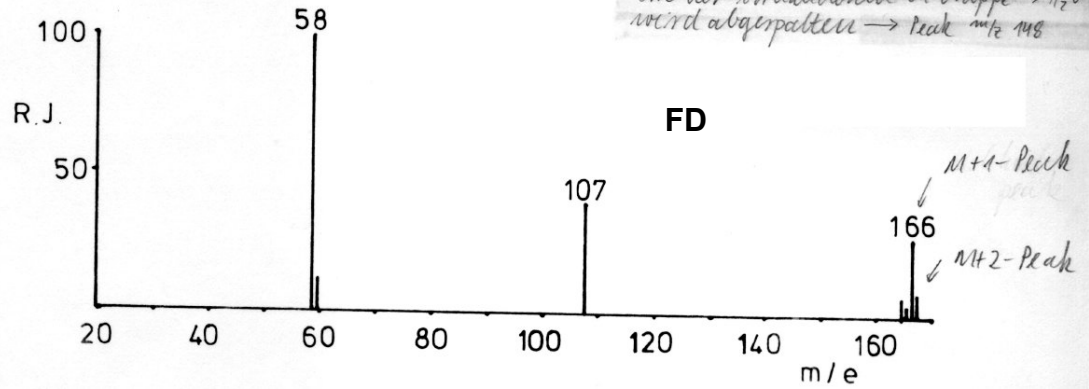
- Die Substanz wird in einem leicht verdampfbaaren Lösungsmittel gelöst. In diese Lösung taucht man einen feinen Wolframdraht, auf dessen Oberfläche sich feine Graphit-Nadeln befinden. Nach dem Verdampfen sind die Graphit-Nadeln mit einer dünnen Schicht der Probensubstanz überzogen.

- Nun bringt man den Wolfram-Draht in die Probenkammer und legt eine hohe Spannung an (8 – 10 kV). Dadurch werden den Probenmolekülen Elektronen „entrissen“ und Molekülionen verlassen die Probe in Richtung Beschleunigungskathode.
- Sehr schonende Ionisierungsmethode \Rightarrow man erhält praktisch nur Molekülionen (Methode eignet sich z.B. auch für Gemischanalytik).
- Ideal geeignet für empfindliche schwerflüchtige Substanzen bis zu einer Masse von ca. 2000.

Ephedrin



M+1-Peak entsteht durch Protonierung von der vorhandenen OH-Gruppe → H₂O wird abgespalten → Peak m/e 148

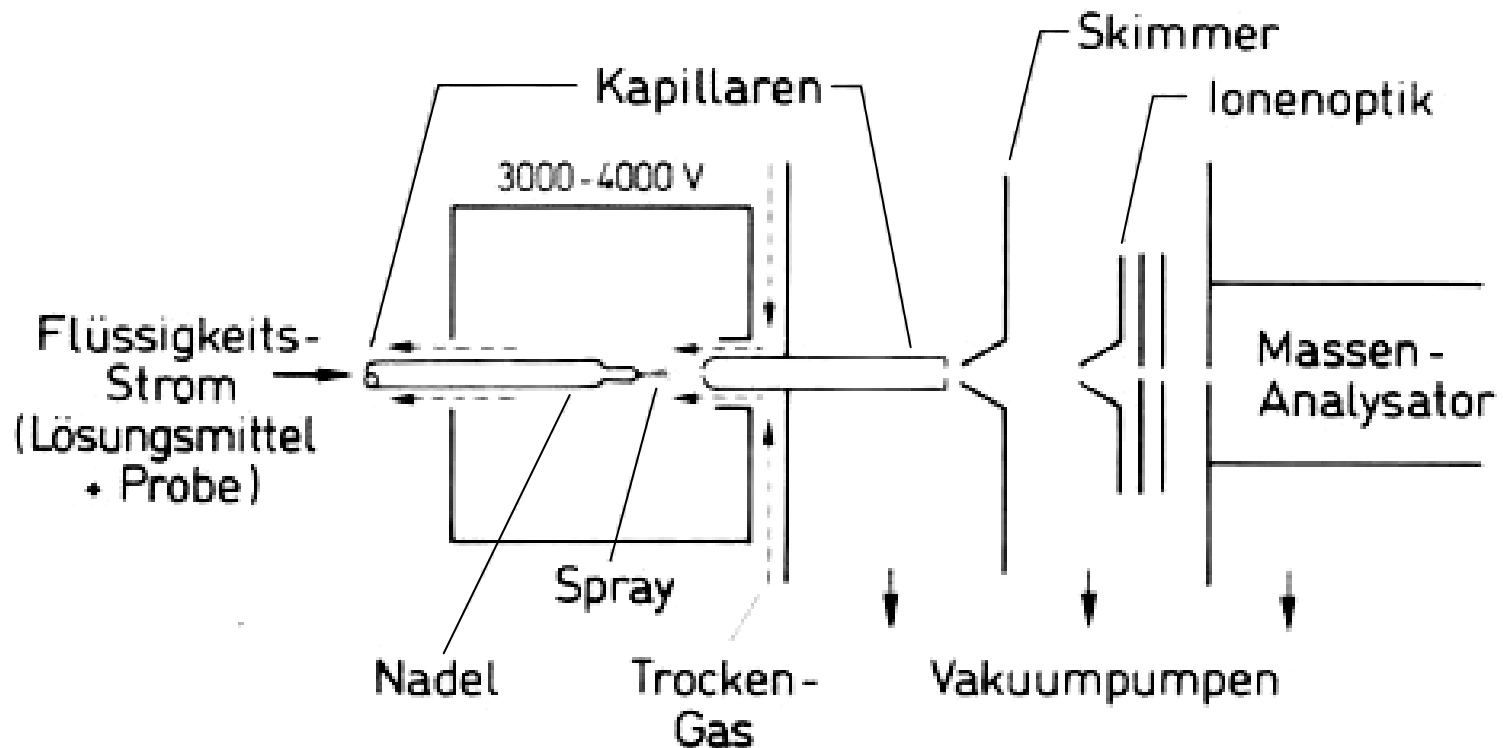


5.2.4. Fast-Atom-Bombardment (FAB)

- FAB ist ebenfalls anwendbar für empfindliche, schwerflüchtige Substanzen.
- Die Substanz wird in einem Lösungsmittel gelöst (meist schwerflüchtiger Alkohol, wird als Matrix bezeichnet) und auf einen plattenförmigen Probenträger aufgebracht.
- Dieser Probenträger wird nun mit schnellen Ar-Atomen beschossen (Zufuhr aus Gasbombe durch eine feine Düse unter hohem Druck). Dabei werden Elektronen und Molekülonen aus der Probe herausgeschlagen.
- Wichtig: bei FAB beobachtet man fast immer Molekülonen und Fragmentationen, die durch Anlagerung von Matrixmolekülen entstehen. D.h. man muss wissen, welches Lösungsmittel verwendet wurde, um das Massenspektrum interpretieren zu können.
- Die Bedeutung von FAB ist auf Grund modernerer Verfahren rückläufig.

5.2.5. Elektrosprayionisierung (ESI)

- Bei der Elektrosprayionisierung wird eine Lösung der Probensubstanz durch eine feine Düse in die Probenkammer gepresst (entweder durch Flüssigkeitsdruck oder durch einen Stickstoffstrom). An der Düsen Spitze liegt Hochspannung an.



- Nach dem Austritt aus der Düse bilden sich geladene Tröpfchen, die auf dem Weg zur Ionentrennung neutrale Lösungsmittelmoleküle verlieren, bis nur noch unsolvatisierte Ionen übrigbleiben.

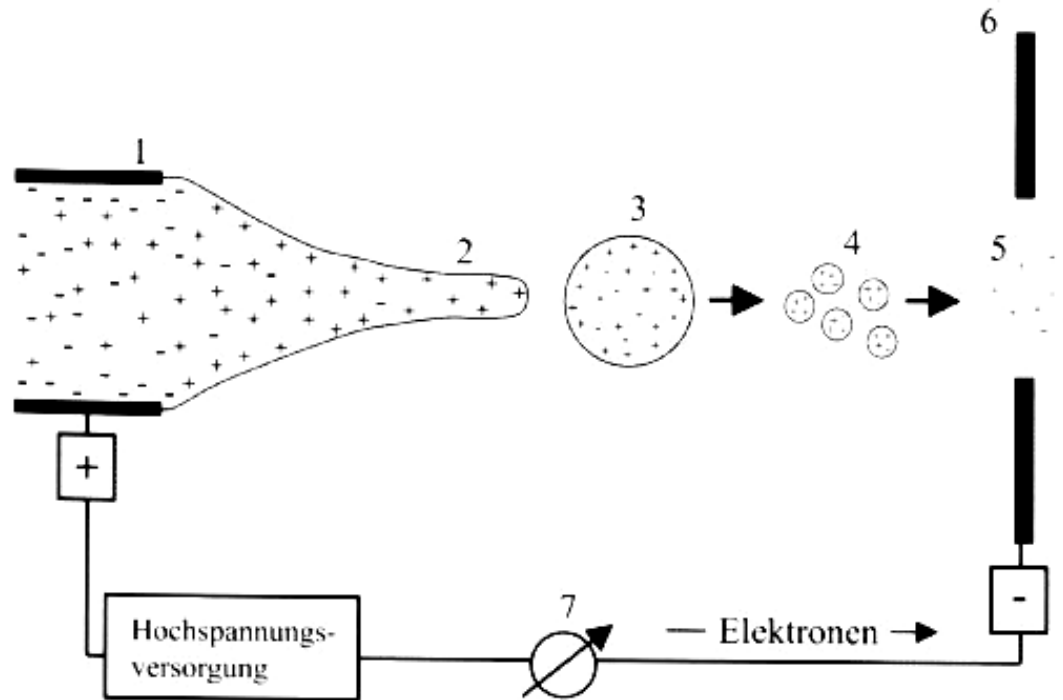


Abb. 10 Schematische Darstellung der Bildung positiver Ionen bei Electro spray. 1. Teilweise Entladung von Ionen an der Kapillarwand. 2. Ausbildung eines *Taylor cone*. 3. Das gebildete Tröpfchen enthält entsprechend der angelegten Spannung positive oder negative Ionen im Überschuss. 4. Mit Abnahme des Tröpfchenradius sammeln sich Ionen infolge elektrostatischer Abstoßung an der Oberfläche. 5. Bildung gasförmiger Ionen. 6. Gegenelektrode. 7. Der Spray-Strom (Ladungsausgleich) ist ein Maß für die Stabilität des Sprays und die Konzentration der Ladungsträger in der Lösung.

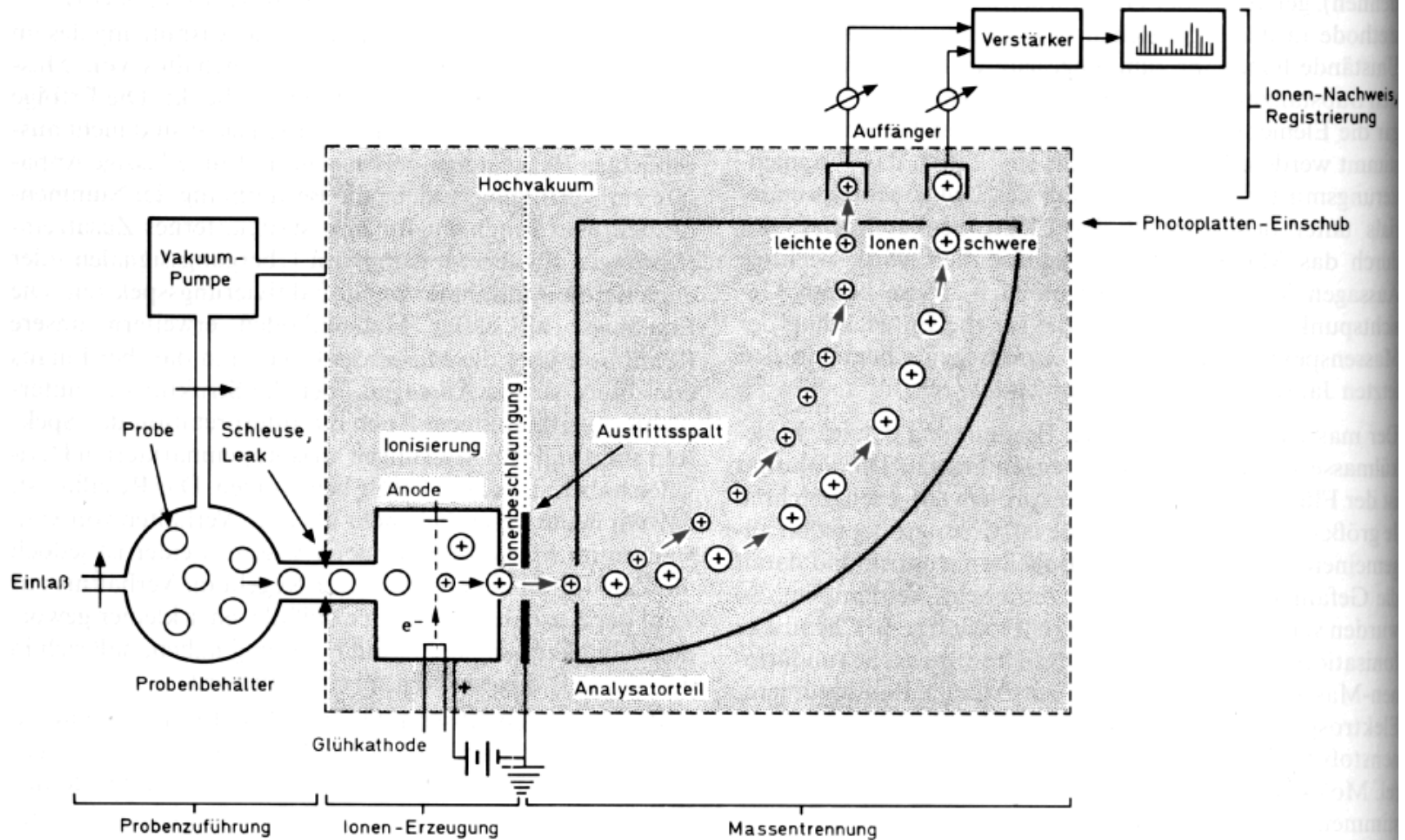
- Durch Umpolung der Spannung an der Düsen Spitze kann man auch negative Ionen registrieren (für Substanzen, die schlecht protoniert werden). Unter diesen Bedingungen registriert man M^- oder $[M-H]^-$.
- Besonders schonende Ionisierungsmethode. Oft wird dem Lösungsmittel noch Ameisensäure oder Trifluoressigsäure zugesetzt, um die Ionenbildung zu erleichtern.
- Durch Protonierung der Probenmoleküle entsteht ein hoher Anteil an $[M+H]^+$ -Ionen, es können aber auch mehrfach geladene Ionen entstehen (vor allem bei Proteinen mit mehreren protonierbaren funktionellen Gruppen).
- ESI eignet sich vor allem für empfindliche, schwerflüchtige Substanzen mit Massen bis ca. 100.000 untersucht werden.

5.2.6. Matrix-Assisted-Laser-Desorption-Ionization (MALDI)

- Bei MALDI wird die zu untersuchende Substanz (Polymere, Proteine, DNA usw.) mit einer bekannten Substanz (2,5-Dihydroxybenzoesäure, Glycerin u.a., allgemein: Matrix) zusammen auf einen Probenträger aufgebracht.
- Dann wird die mit der Matrix vermischte Probe mit einem Laser bestrahlt.
- Durch die eingestrahlte Energie bilden sich meist $[M+H]^+$ -Ionen. Mehrfach geladene Ionen sind selten.
- MALDI ist geeignet für Massen bis ca. 500.000, funktioniert aber nur gut in Verbindung mit TOF-Ionenanalysatoren (TOF = **T**ime **O**f **F**light)

5.3. Ionenanalyse

5.3.1. Magnetfeldgeräte



- Ionen (bewegte Ladung) erfährt in einem Magnetfeld die Lorentz-Kraft $F_{\perp} = B \cdot z \cdot e \cdot v$, die als Zentrifugalkraft die Ionen auf eine Kreisbahn zwingt.

$$B \cdot z \cdot e \cdot v = \frac{m \cdot v^2}{r} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{m}{z \cdot e} = \frac{B \cdot r}{v}$$

- Wenn Ionen mit der Ladung $z \cdot e$ durch eine Spannung U beschleunigt werden, dann gilt:

$$z \cdot e \cdot U = \frac{m \cdot v^2}{2} \quad \Leftrightarrow \quad v = \sqrt{\frac{2z \cdot e \cdot U}{m}}$$

- Damit erhält man für das Masse/Ladungs-Verhältnis und den Radius der Flugbahn der Ionen im Magnetfeld:

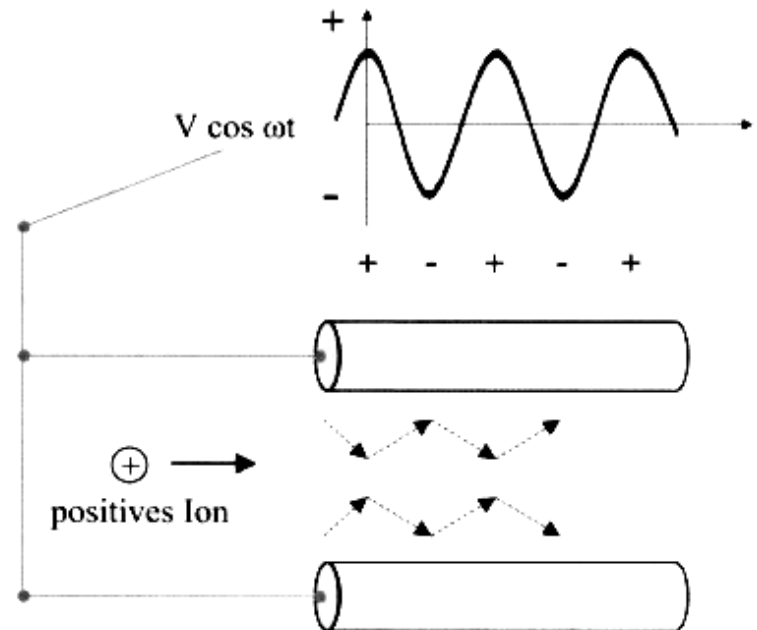
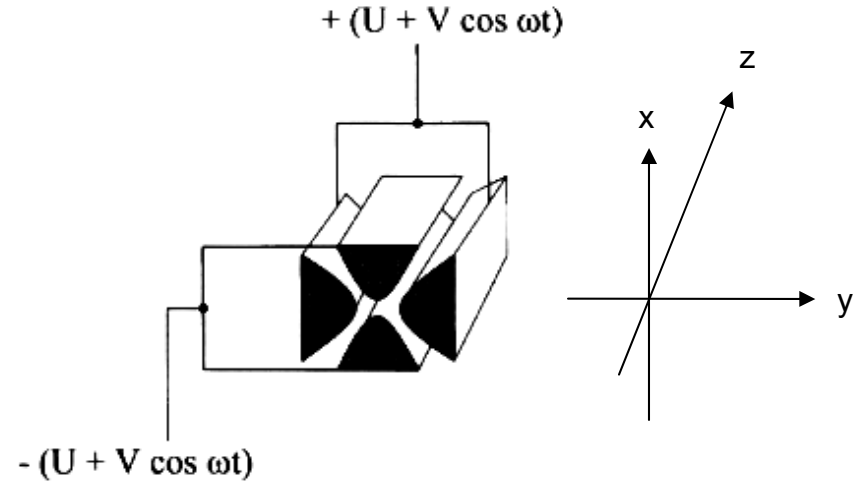
$$\frac{m}{z \cdot e} = \frac{B^2 \cdot r^2}{2U} \quad \Leftrightarrow \quad r = \sqrt{\frac{2m \cdot U}{z \cdot e \cdot B^2}}$$

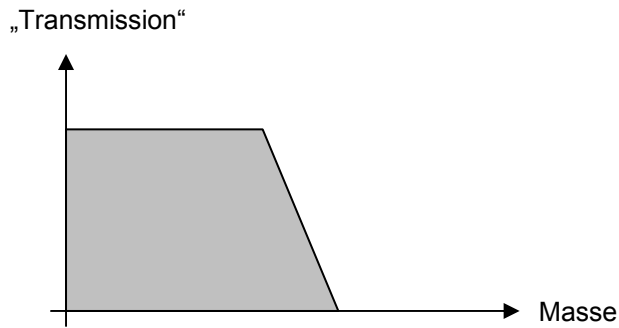
- Meist ist $z=1$ (nur einfach geladene Ionen!):

$$\boxed{\frac{m}{e} = \frac{B^2 \cdot r^2}{2U}} \quad \Leftrightarrow \quad \boxed{r = \sqrt{\frac{2m \cdot U}{e \cdot B^2}}}$$

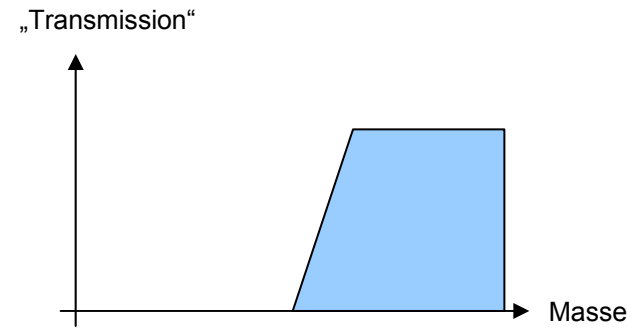
5.3.2. Quadrupolgeräte

- Quadrupol-Geräte bestehen aus 4 jeweils paarweise gegenüberliegenden Elektroden.
- Die Elektroden in xz-Richtung haben ein negatives Potential überlagert von einer Wechselspannung. Dies führt dazu, dass nur leichte Ionen durchgelassen werden.
- Die Elektroden in yz-Richtung haben ein positives Potential überlagert von einer Wechselspannung. Dies führt dazu, dass nur schwere Ionen durchgelassen werden.

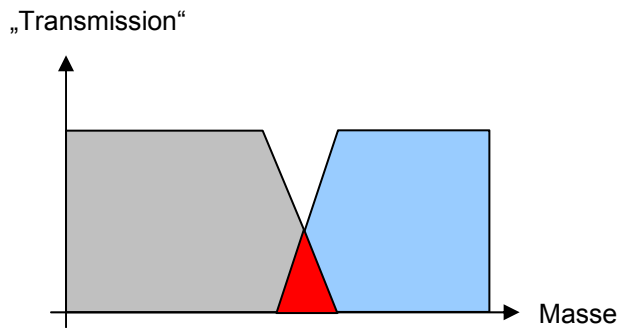




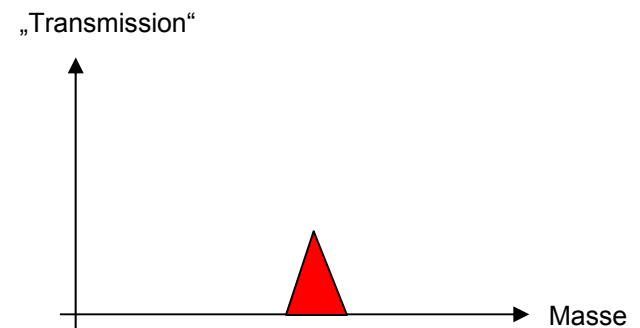
durchgelassene Ionen in xz-Richtung



durchgelassene Ionen in yz-Richtung



durchgelassene Ionen in xz- und yz-Richtung



durchgelassene Ionen insgesamt

- Quadrupol wirkt als „Massenfilter“. Wenn man kontinuierlich die Spannungen variiert, kann man den kompletten Massenbereich abscannen.

5.3.3. Flugzeitgeräte (TOF)

- Nachdem die Ionen durch die Spannung U beschleunigt wurden, besitzen sie die Geschwindigkeit

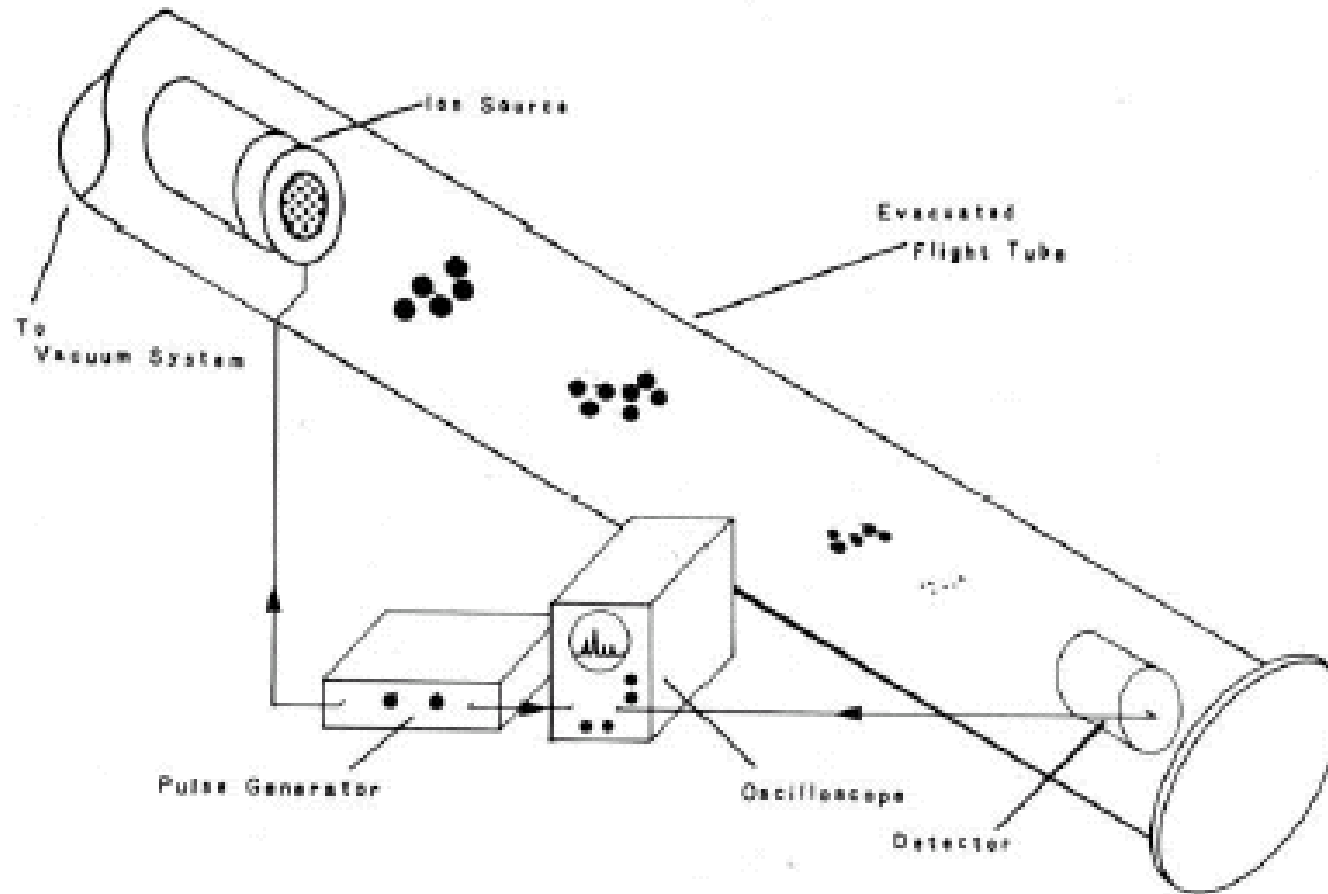
$$v = \sqrt{\frac{2z \cdot e \cdot U}{m}}$$

- Die Geschwindigkeit der Ionen ist von deren Masse abhängig.
- Mit dieser Geschwindigkeit treten sie in das sogenannte Flugrohr mit der Länge s ein, an dessen Ende sich der Detektor befindet.
- Die Zeit t , die die Ionen brauchen, um das Rohr zu durchfliegen, beträgt:

$$v = \sqrt{\frac{2z \cdot e \cdot U}{m}} = \frac{s}{t} \quad \Leftrightarrow \quad t = \frac{s \cdot \sqrt{m}}{\sqrt{2z \cdot e \cdot U}}$$

$$\frac{m}{z \cdot e} = \frac{2U \cdot t^2}{s^2} \quad \text{bzw. mit } z=1 \quad \frac{m}{e} = \frac{2U \cdot t^2}{s^2}$$

- Man registriert, wann die Ionen detektiert sind und bestimmt daraus deren m/e -Wert.

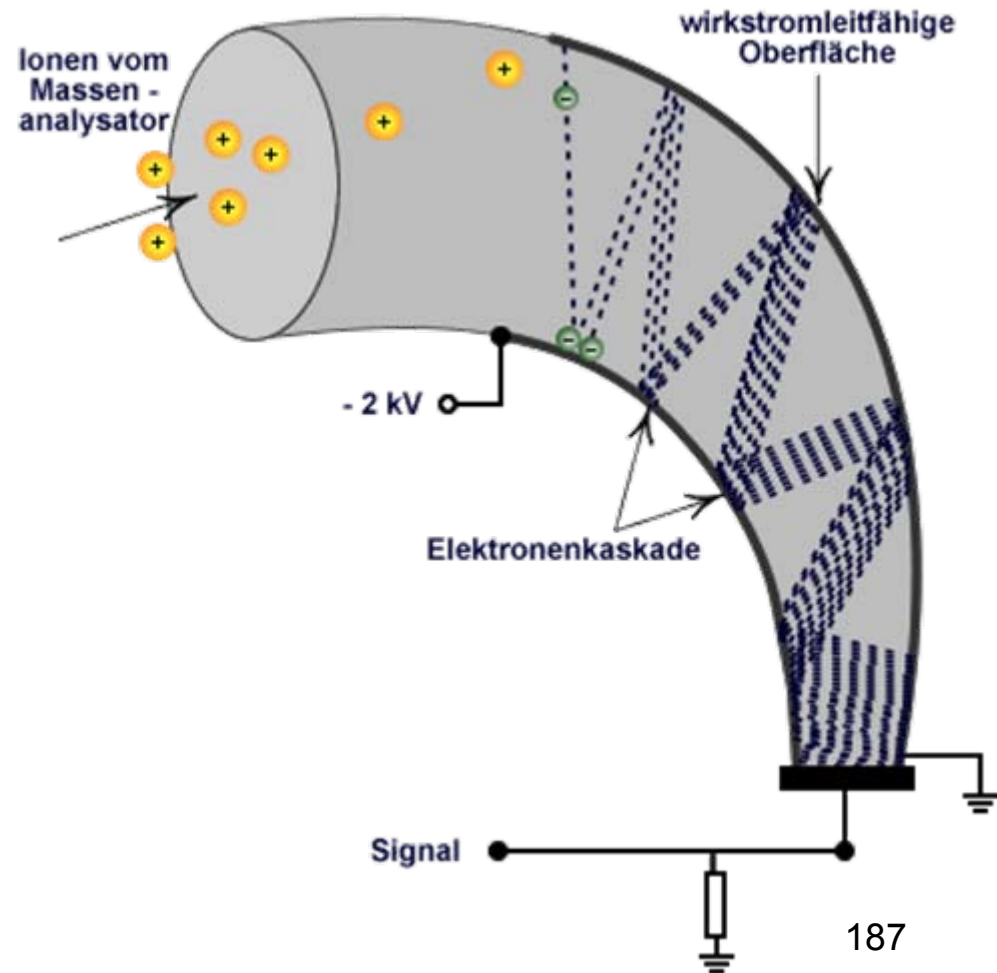
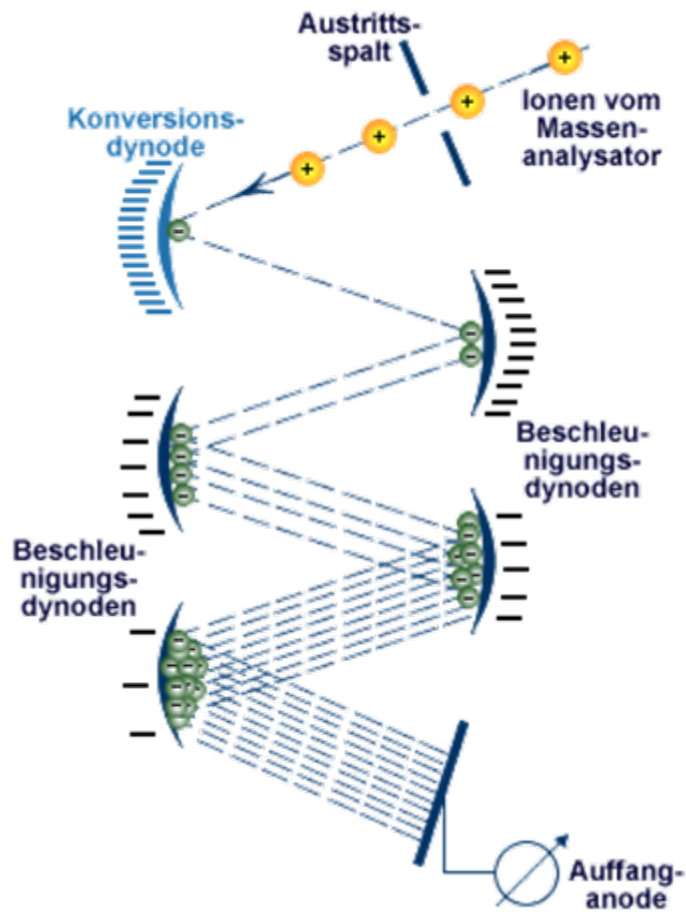


5.3.4. Tandemgeräte

- Tandemgeräte sind solche Massenspektrometer, die mehrere Analysatoren hintereinander geschaltet haben.
- Bei Sektorfeldgeräten ist zusätzlich zum Magnetfeld-Analysator noch ein zusätzlicher Analysator mit Elektrischem Feld eingebaut. Durch die Kombination von B- und E-Feld ergeben sich größere Messbereiche und höhere Messgenauigkeiten.
- Tripelquadrupolgeräte enthalten drei Quadrupolanalysatoren hintereinander geschaltet. Der erste Quadrupol selektiert eine Ionensorte, im zweiten Quadrupol findet eine Fokussierung dieser Ionen und nachträglich durch zugesetzte Gase eine Fragmentierung (collision induced decomposition cid) statt. Die erhaltenen Fragmentationen werden dann im dritten Quadrupol analysiert. In solchen Fällen spricht man auch von MS/MS.
- Prinzipiell kann man [Ionenanalyse-cid] mehrfach hintereinander durchführen. Man spricht dann von MS^n .

5.4. Ionendetektion

- Früher: Photopapier oder Photoplatte
- Heute: Sekundärelektronenvervielfacher



- Wichtig im Zusammenhang mit Ionendetektion:
Auflösungsvermögen von Massenspektrometern
- $A = m/\Delta m$

$A = 2000$ bedeutet: die beiden Massen $m_1=1999$ und $m_2=2000$ kann man noch getrennt registrieren, oder $m_1=99,95$ und $m_2=100$ können noch getrennt registriert werden.

Standardauflösungsvermögen aller Massenspektrometer: 1000-2000. Mit solchen Auflösungen kann man nur ganzzahlige Massenwerte registrieren.

Unter *Hochauflösung* versteht man Auflösungsvermögen, die es erlauben, Ionen zu unterscheiden, deren Massen sich erst in den Nachkommastellen unterscheiden.

N_2	28,006148	$\Delta m = 0,011233$	$A \approx 2500$
CO	27,994915	$\Delta m = 0,036385$	$A \approx 770$
C_2H_4	28,031300		

C_3H_8O 60,05754

$C_2H_8N_2$ 60,06884

$C_2H_4O_2$ 60,02112

CH_4N_2O 60,03242

$$\Delta m = 0,0113 \quad A \approx 5314$$

$$\Delta m = 0,04772 \quad A \approx 1260$$

$$\Delta m = 0,0113 \quad A \approx 5312$$

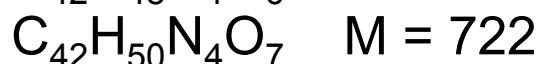
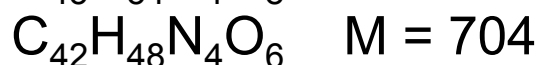
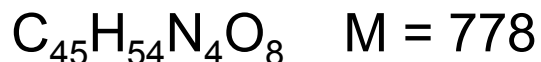
- Es gibt Programme, mit deren Hilfe man aus den exakten Massen die Summenformel einer Verbindung bestimmen kann (Alternative zur Elementaranalyse). Dazu benötigt man aber die exakten Isotopenmassen.

TABLE 8.2
PRECISE MASSES OF SOME COMMON ELEMENTS

Element	Atomic Weight	Nuclide	Mass
Hydrogen	1.00797	1H	1.00783
		2H	2.01410
Carbon	12.01115	^{12}C	12.0000
		^{13}C	13.00336
Nitrogen	14.0067	^{14}N	14.0031
		^{15}N	15.0001
Oxygen	15.9994	^{16}O	15.9949
		^{17}O	16.9991
		^{18}O	17.9992
Fluorine	18.9984	^{19}F	18.9984
Silicon	28.086	^{28}Si	27.9769
		^{29}Si	28.9765
		^{30}Si	29.9738
Phosphorus	30.974	^{31}P	30.9738
Sulfur	32.064	^{32}S	31.9721
		^{33}S	32.9715
		^{34}S	33.9679
		^{36}S	35.9671
Chlorine	35.453	^{35}Cl	34.9689
		^{37}Cl	36.9659
Bromine	79.909	^{79}Br	78.9183
		^{81}Br	80.9163
Iodine	126.904	^{127}I	126.9045

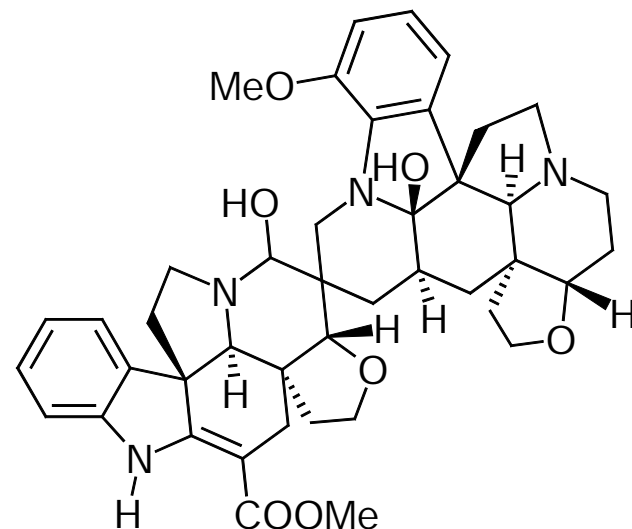
- Beispiel aus der Naturstoffchemie: Vobtusin

- Es wurden drei unterschiedliche Elementaranalysen publiziert.



- Das Massenspektrum zeigte einen Molekülpeak bei 718.

- Das HRMS ergab 718,3743 als exakte Masse. Zusammen mit der Elementaranalyse ergab sich damit für Vobtusin die Summenformel $C_{43}H_{50}N_4O_6$.

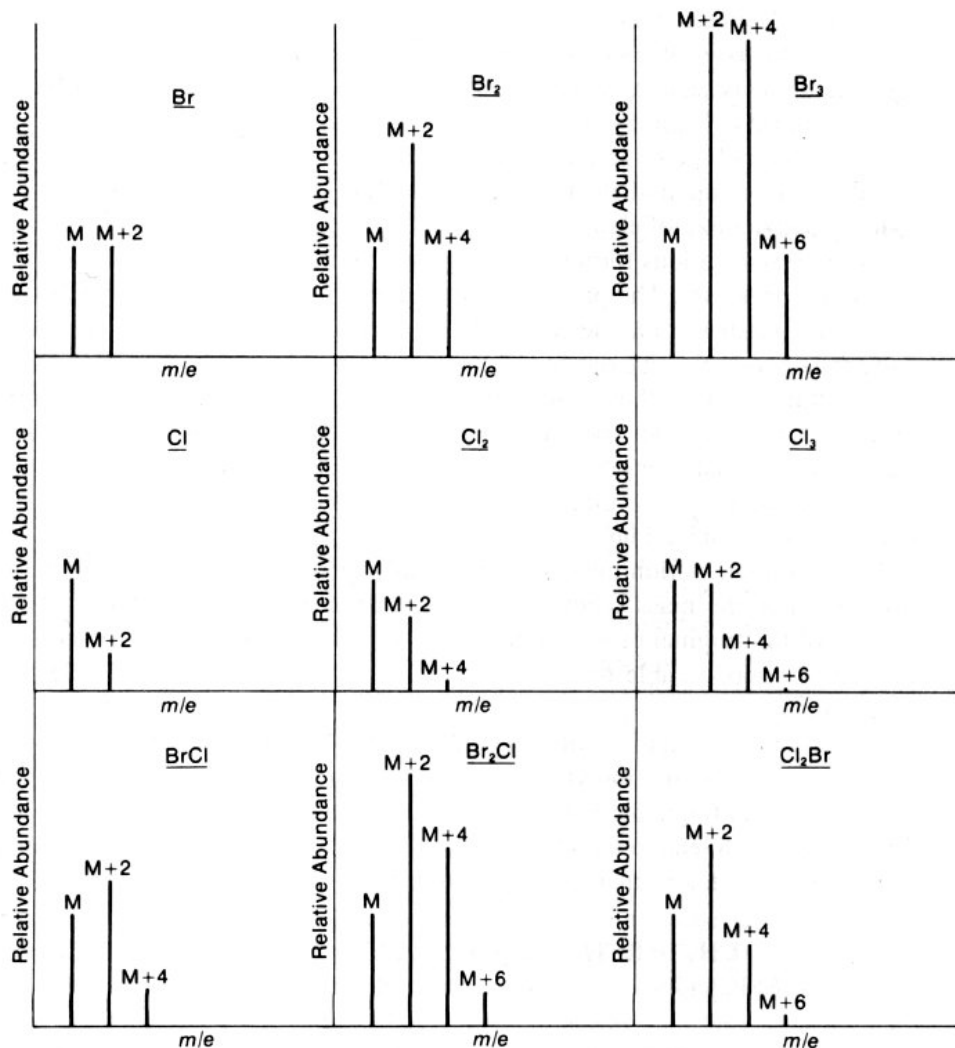


- Die Software zur Berechnung von Summenformeln aus der exakten Molekülmasse lieferte folgende Werte:

$C_{52}H_{48}NO_2$	(718,3685)	*	$C_{43}H_{50}N_4O_6$	(718,3730)
$C_{51}H_{48}N_3O$	(718,3797)	*	$C_{42}H_{54}O_{10}$	(718,3717)
$C_{49}H_{46}N_6$	(718,3784)		$C_{40}H_{52}N_3O_9$	(718,3702) *
$C_{48}H_{50}N_2O_4$	(718,3770)		$C_{38}H_{50}N_6O_8$	(718,3689)
$C_{46}H_{48}N_5O_3$	(718,3757)	*	$C_{36}H_{54}N_4O_{11}$	(718,3788)
$C_{45}H_{52}NO_7$	(718,3744)	*		

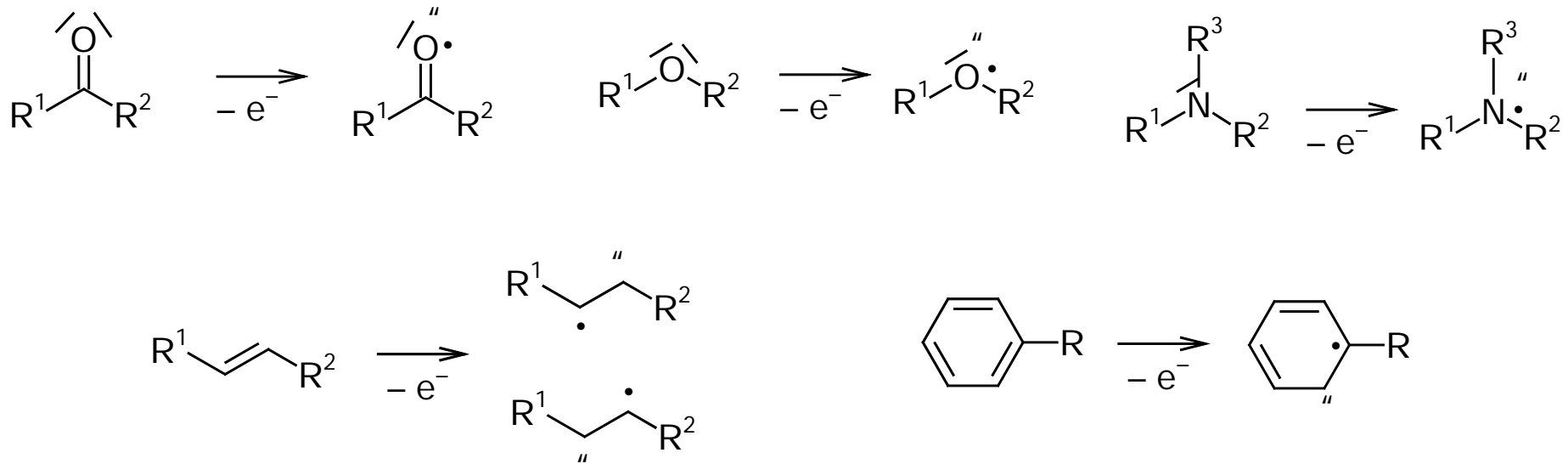
- * bedeutet: chemisch nicht sinnvolle Summenformeln.

- Alternative Methode zur Bestimmung der Summenformel: Analyse der Isotopenverteilung
- Vorteil: man benötigt keine Hochauflösung
- Nachteil: Umständlich, gelegentlich nicht eindeutig.
- Oft genutzte Information aus der Isotopenverteilung: Zahl der Heteroatome



5.5. Fragmentierungsreaktionen

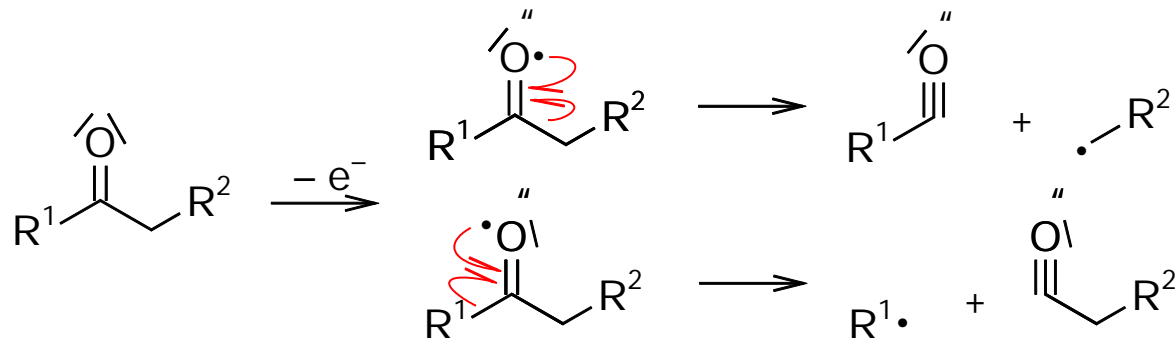
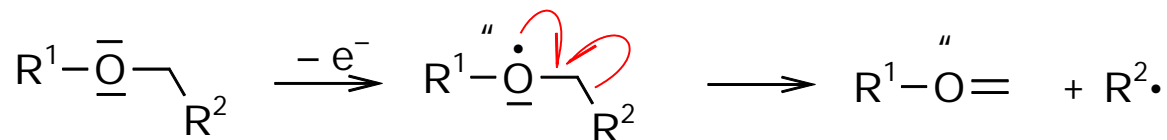
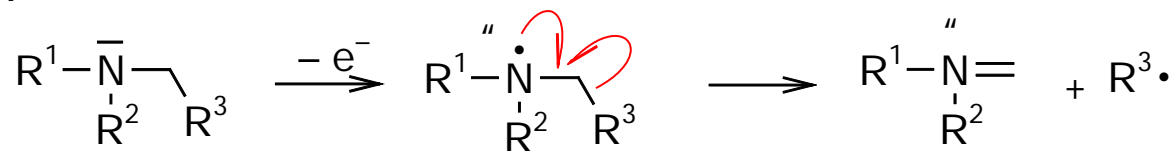
- Es werden diejenigen Elektronen beim Ionisationsvorgang herausgeschlagen, die am schwächsten gebunden sind: nichtbindende Elektronen und π -Elektronen.



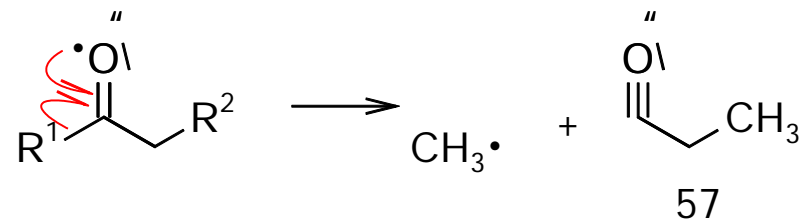
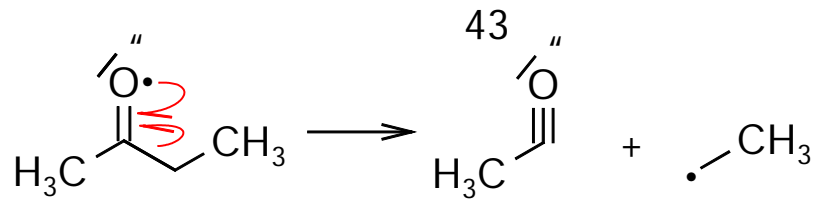
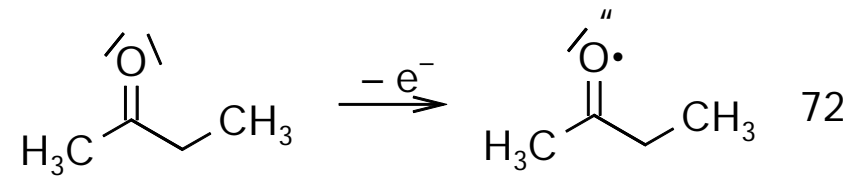
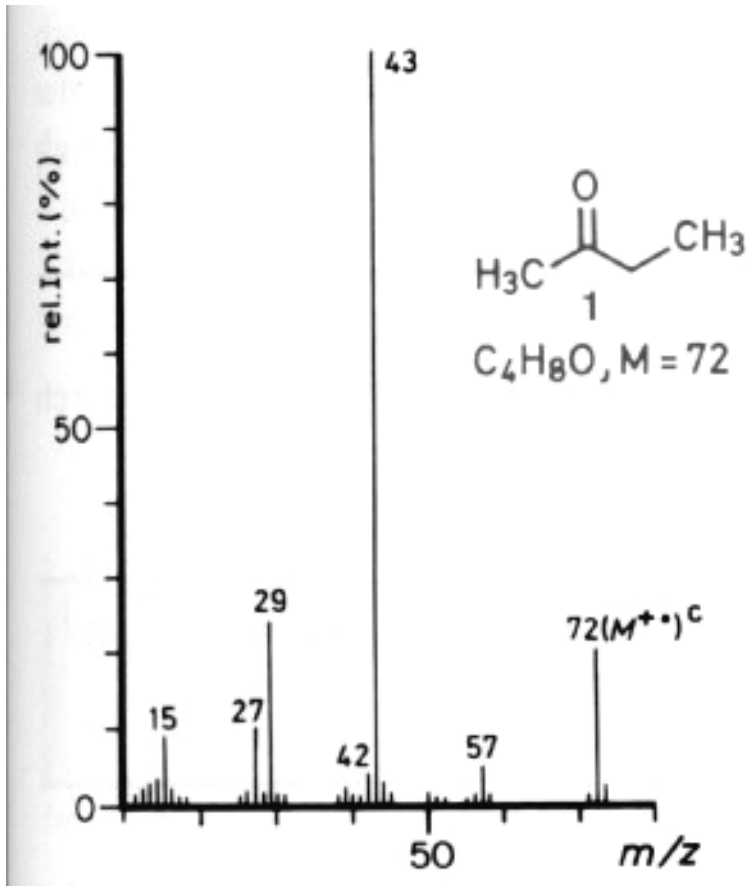
- Die Ladung und das radikalische Elektron sind nach der Ionisierung an einem bestimmten Atom lokalisiert.
- Ausgehend vom lokalisierten Radikalkation finden monomolekulare Reaktionen statt, die zu den Fragmenten führen.

5.5.1. α -Spaltung

- Bindungen in α -Position zu Heteroatomen werden bevorzugt gespalten.



- α -Spaltungen findet man auch Carbonsäuren, Estern, Amiden, Aldehyden, Iminen, Acetalen, Alkoholen, Thiolen, Thioethern, Halogeniden und anderen Struktureinheiten mit nichtbindenden Elektronen.

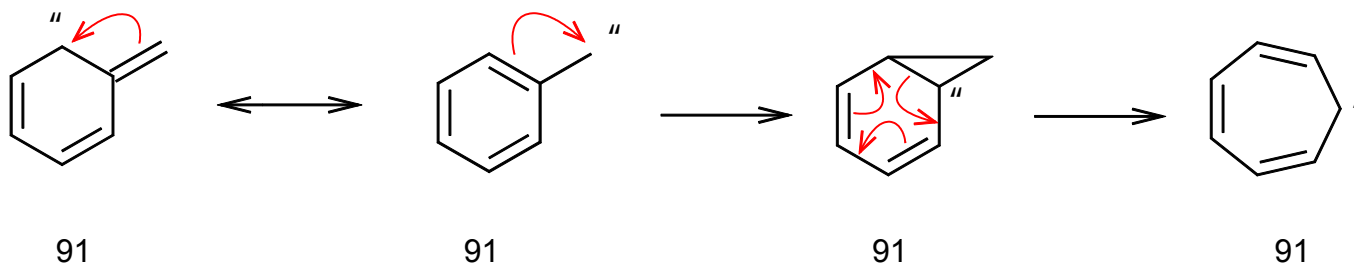
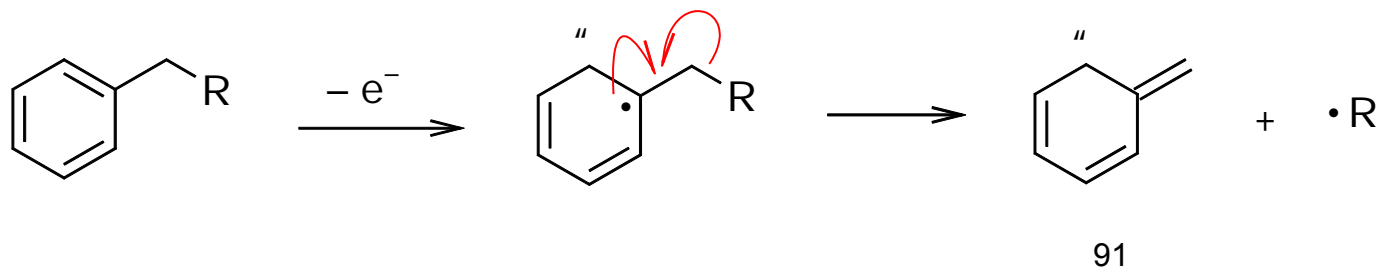
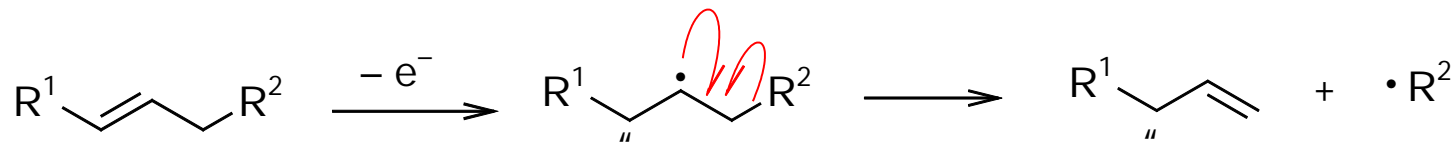


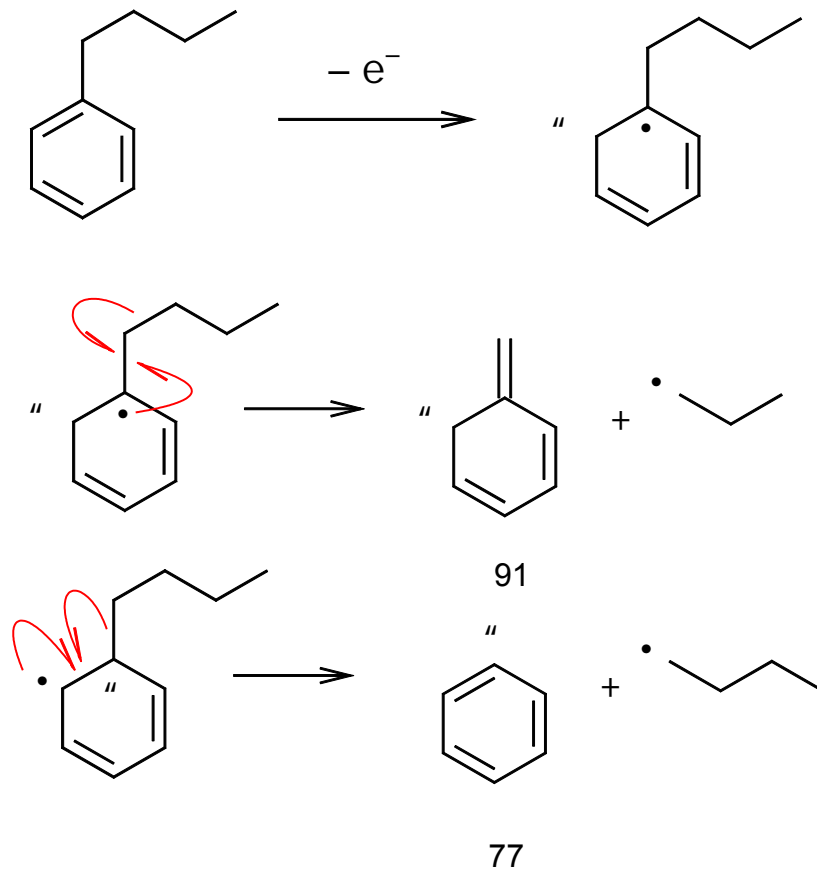
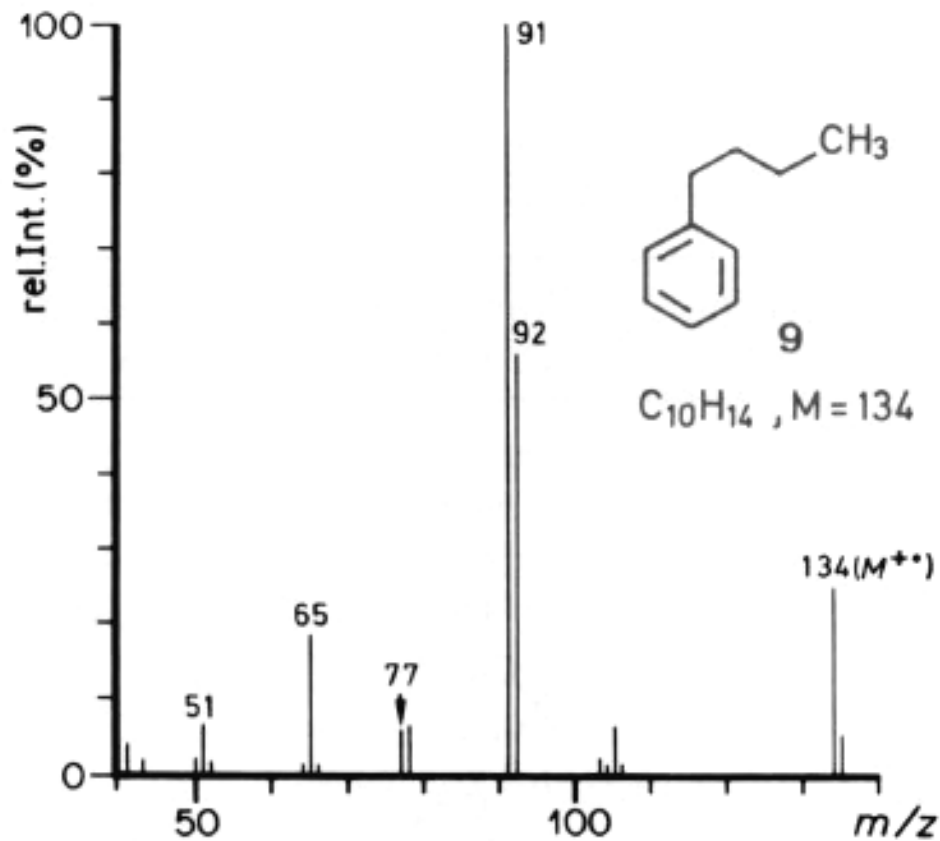
- Der intensivste Peak wird Basispeak genannt.

- Bei der Interpretation von Massenspektren muss man nur das Zustandekommen der wichtigsten Peaks erklären können. In der Regel kann man auch gar nicht alle Peaks erklären.

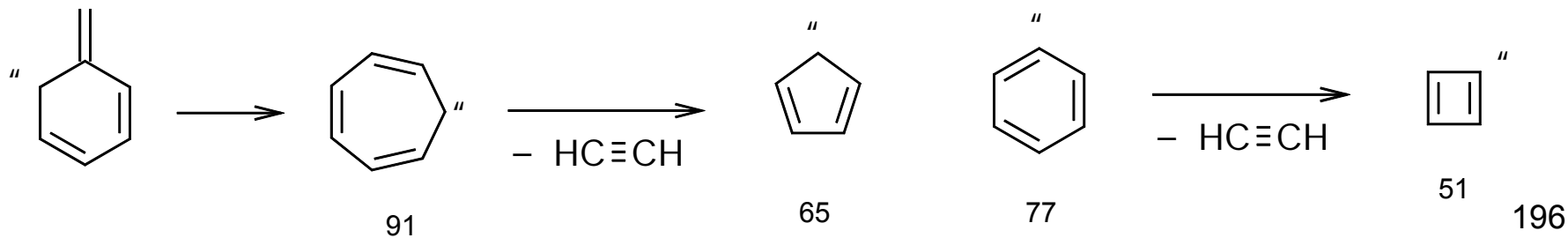
5.5.2. Benzyl- und Allyl-Spaltung

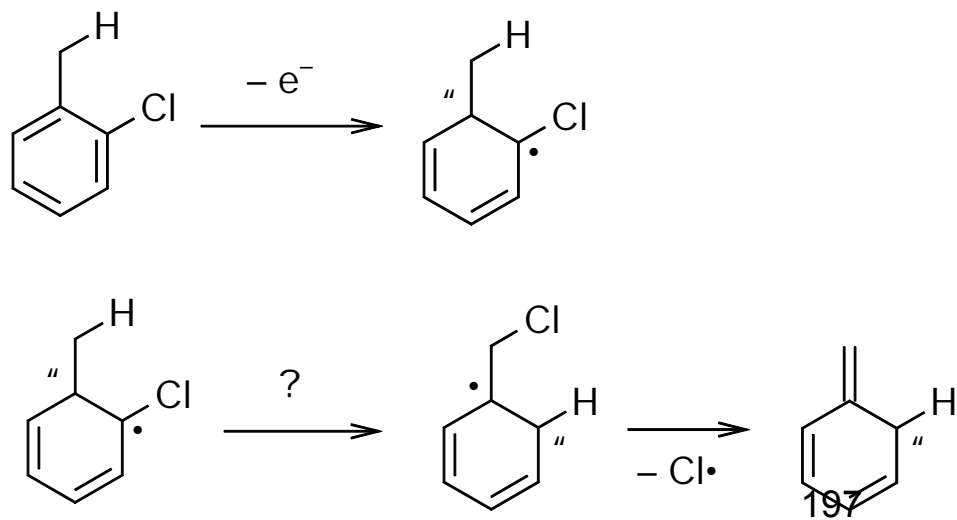
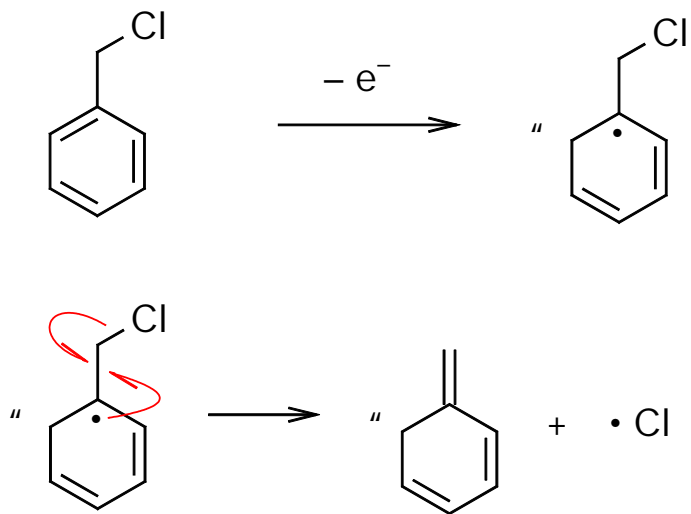
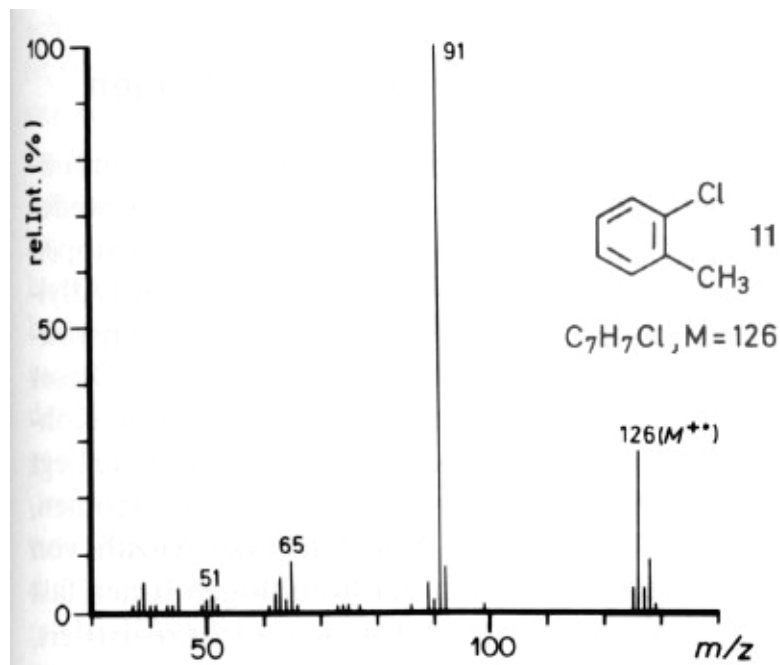
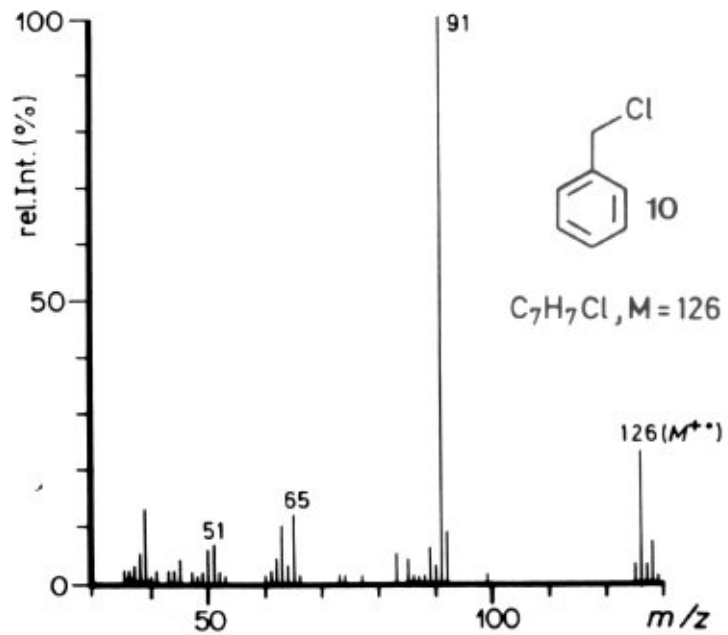
- Bindungen in α -Position zu Phenylringen und Doppelbindungen werden ebenfalls bevorzugt gespalten (analog zur α -Spaltung).



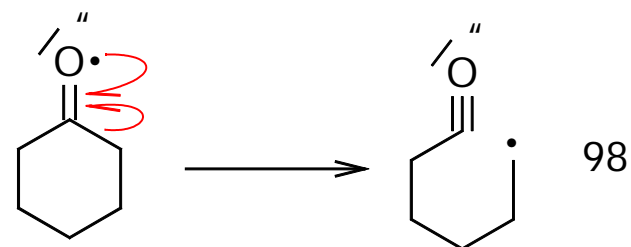
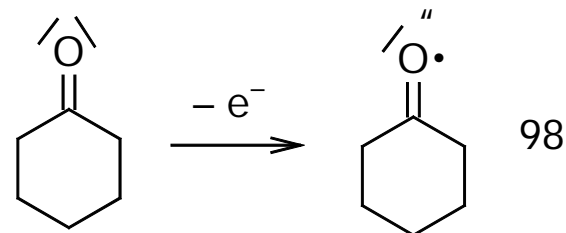
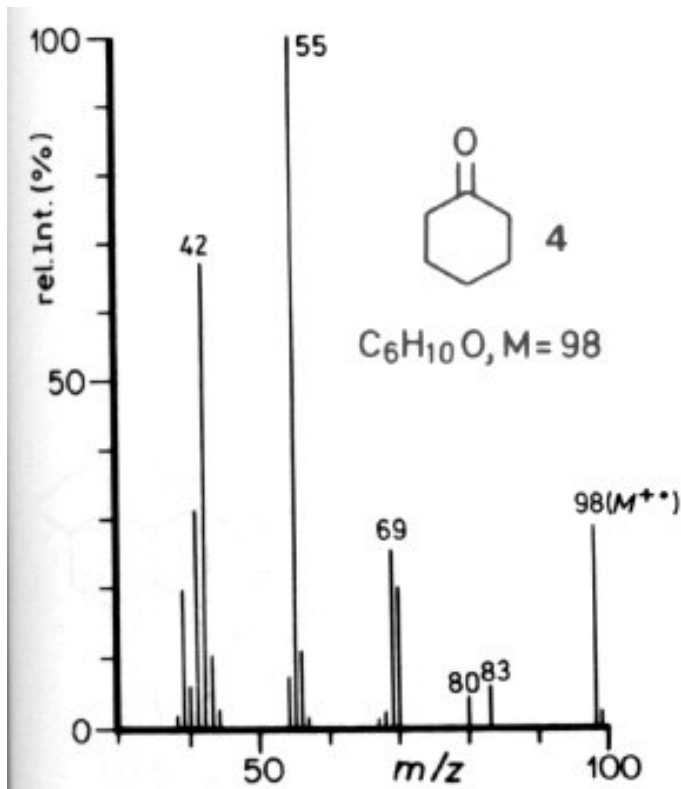


Wie erklärt man den Peak m/z 92?



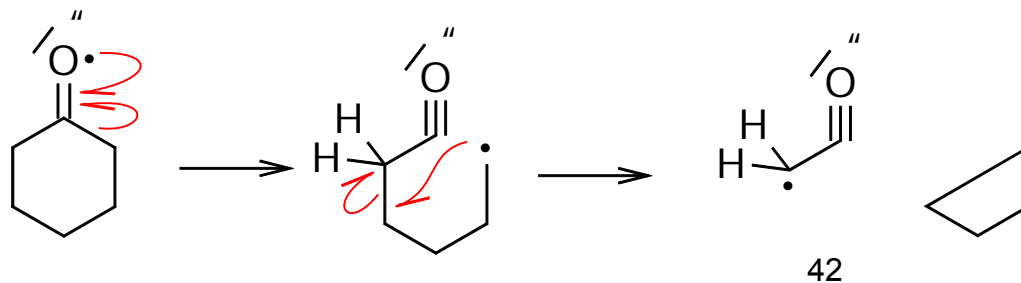
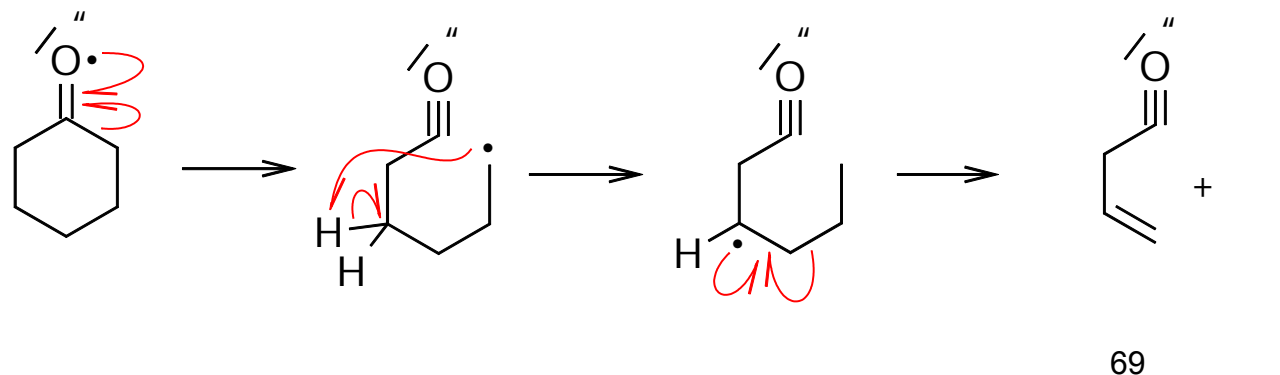
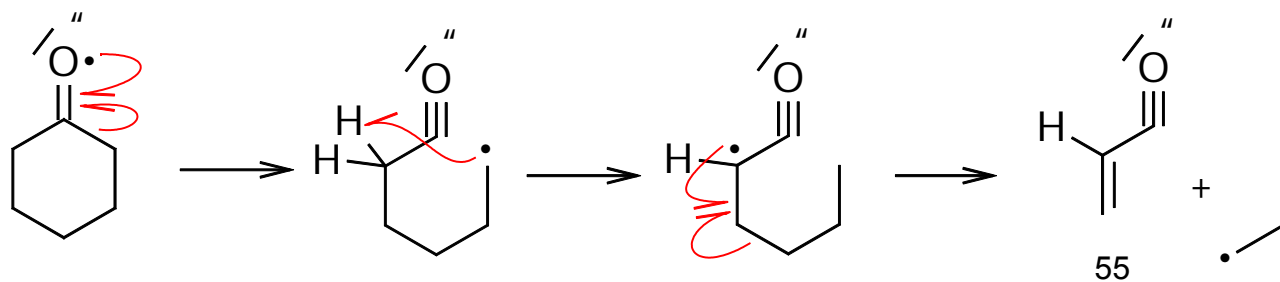


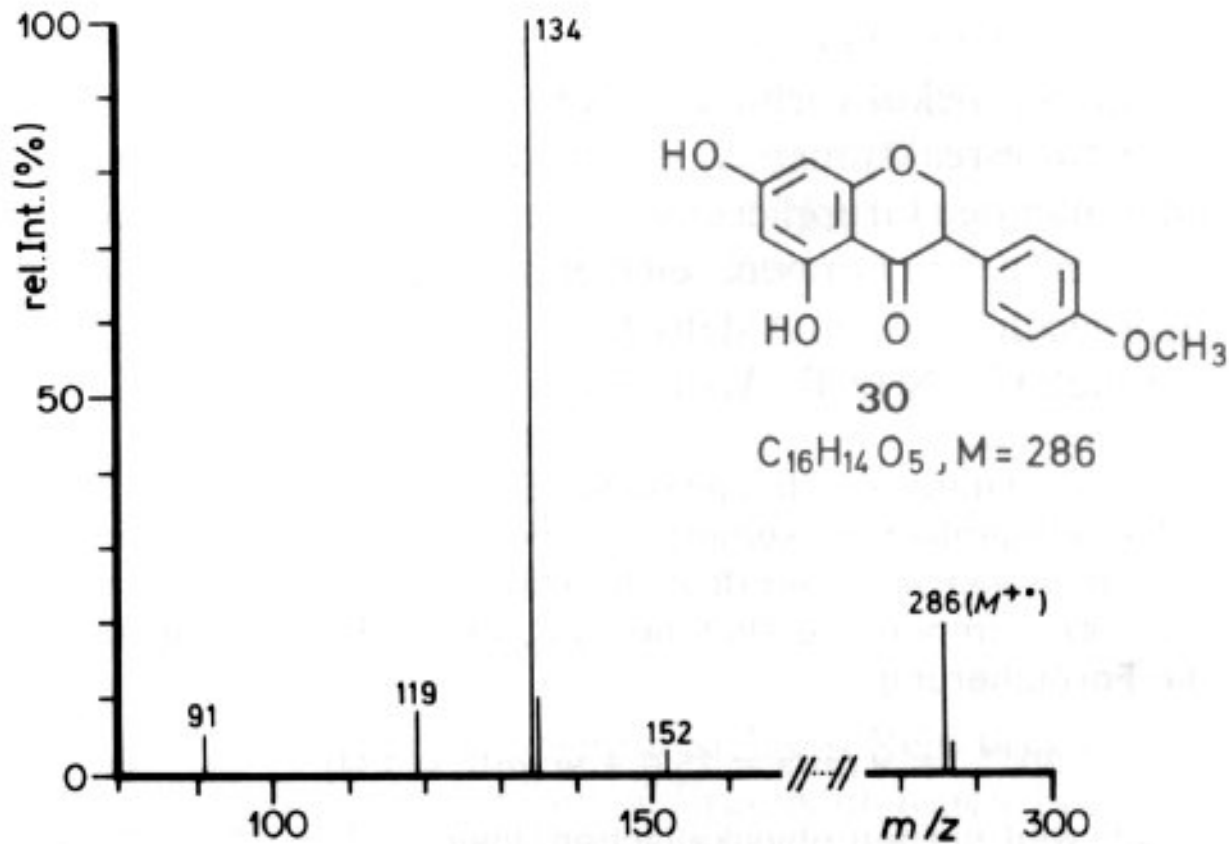
5.5.3. Umlagerungen



- Um die anderen Peaks im Massenspektrum zu erklären, muss man zusätzliche Reaktionen der energiereichen Radikalkationen annehmen. Dabei ist oft eine große Portion chemische Intuition gefragt!

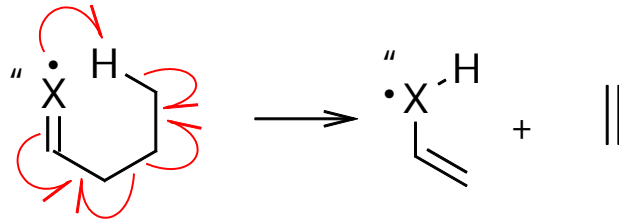
- Radikalische Wanderung von H und Alkyl-Gruppen verläuft über cyclische Übergangszustände. Bevorzugt sind 5- und 6-gliedrige Übergangszustände, jedoch können auch 4-gliedrige durchlaufen werden.



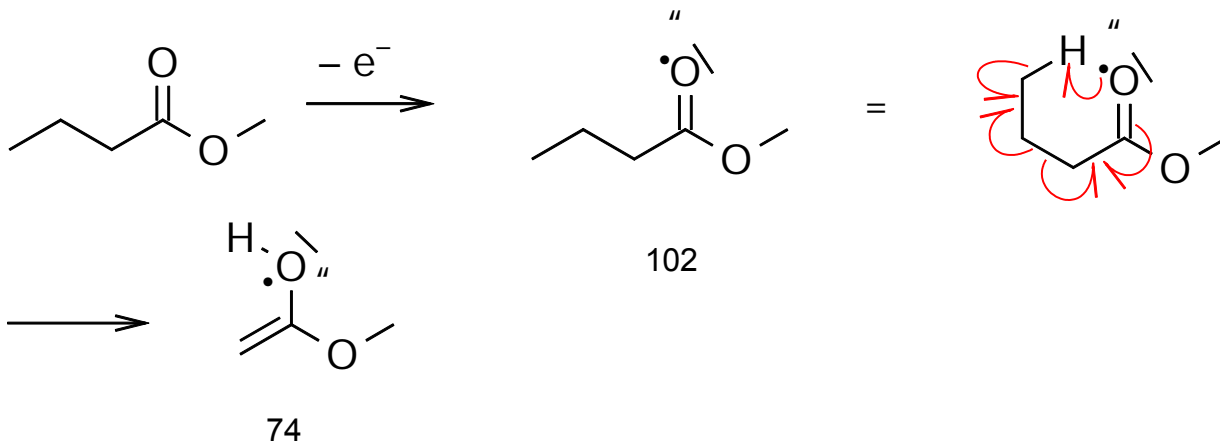


- Neben dem Moleküllenpeak erkennt man als intensivsten Peak denjenigen mit m/z 134. Erklärung dafür?
- Man sucht ein Fragment, das die Masse 134 besitzt.

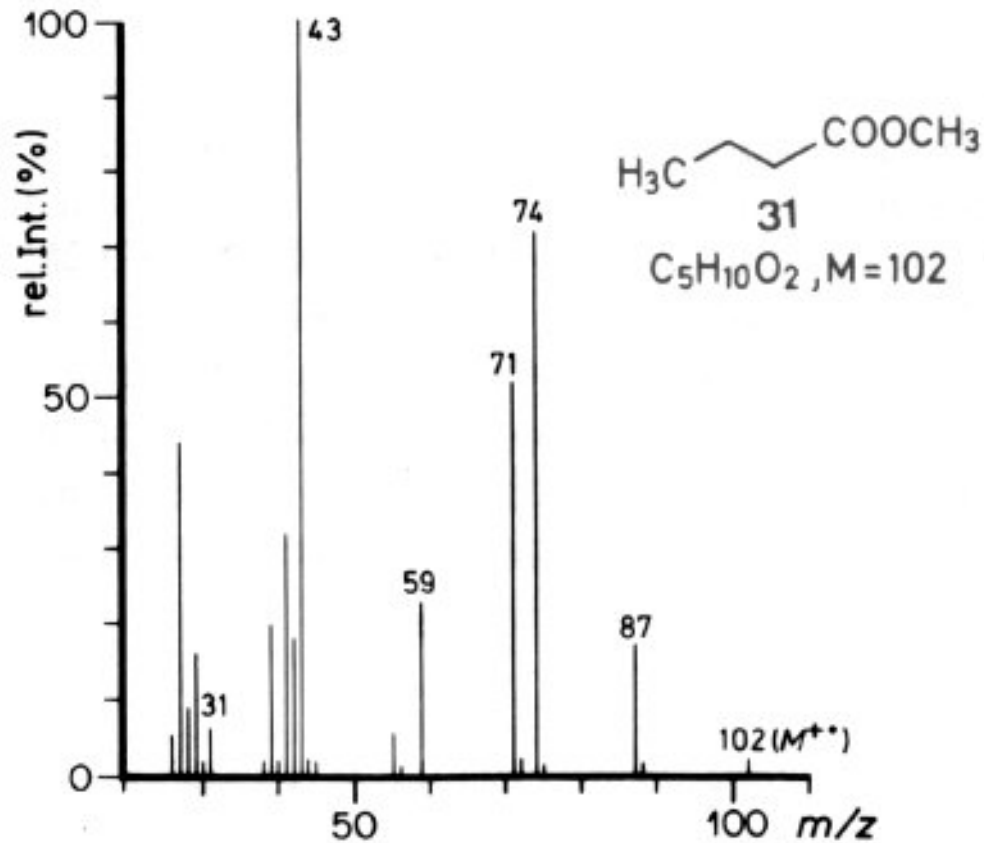
- Enthält ein Radikalkation (Molekülion) eine Doppelbindung und in γ -Position dazu ein H, dann findet die sogenannte McLafferty-Umlagerung statt.



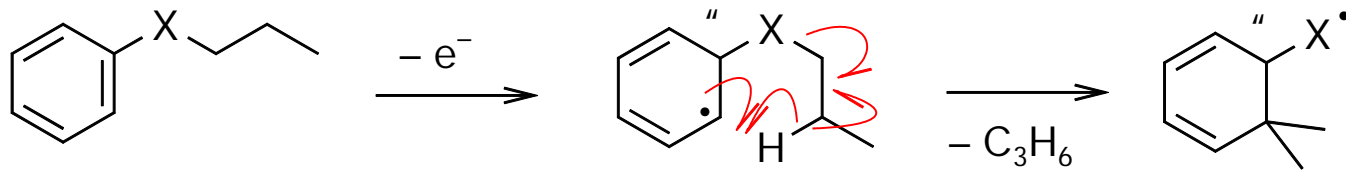
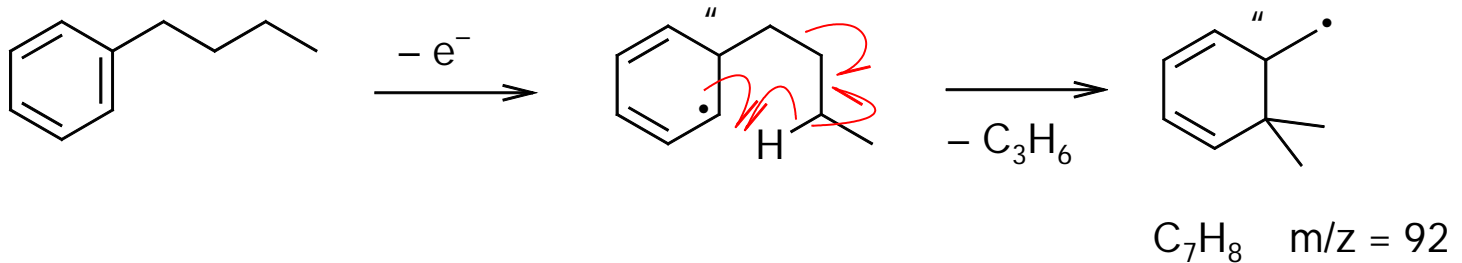
- McLafferty-Umlagerungen können bei Carbonsäuren, Estern, Amiden, Aldehyden, Ketonen, Iminen, Oximen, Hydrazone, Sulfoxiden, Sulfonen, Alkenen usw. auftreten, wenn die Molekülgeometrie eine solche Reaktion mit cyclischem Übergangszustand erlaubt.



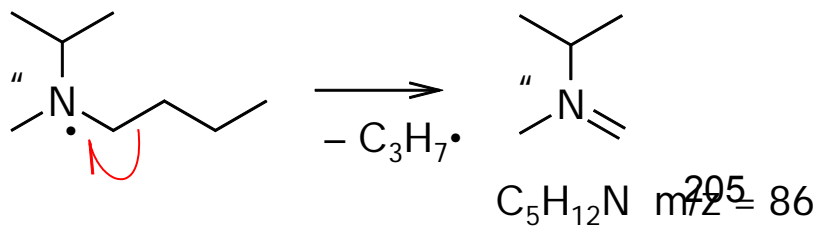
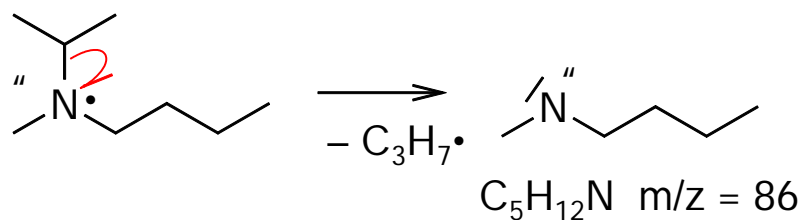
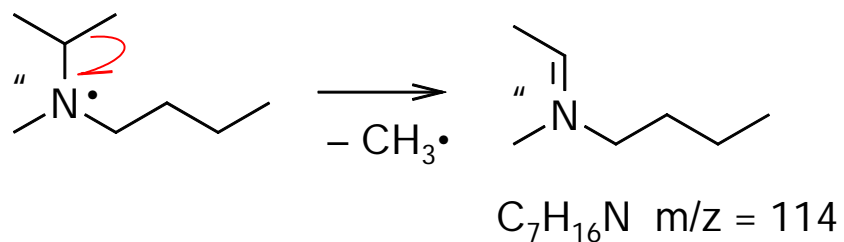
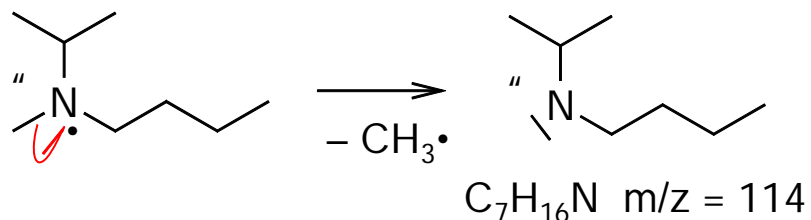
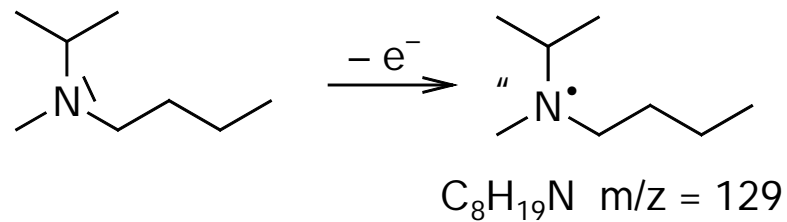
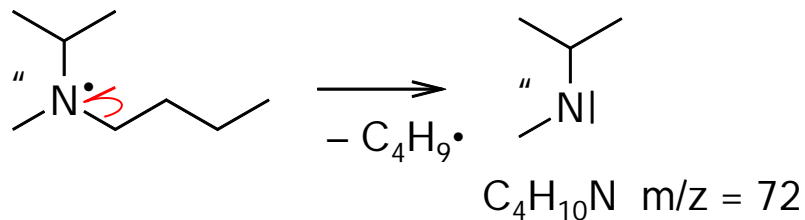
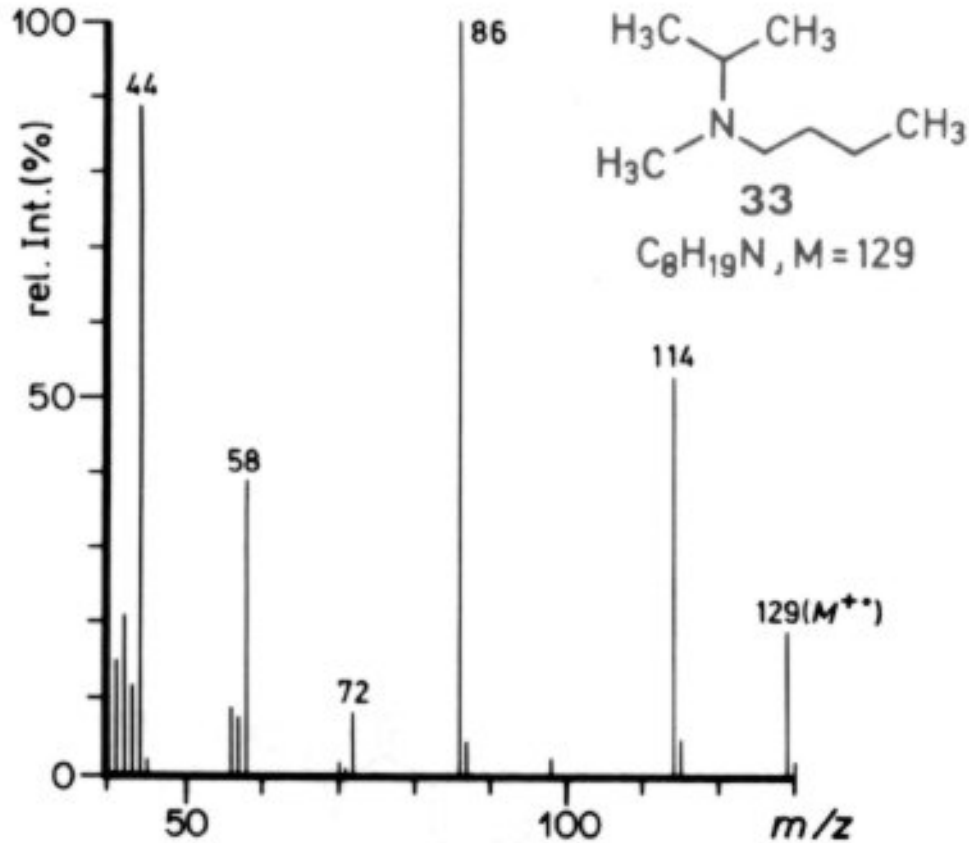
- Welche weiteren Fragmente sind generell bei Buttersäuremethylester zu erwarten?



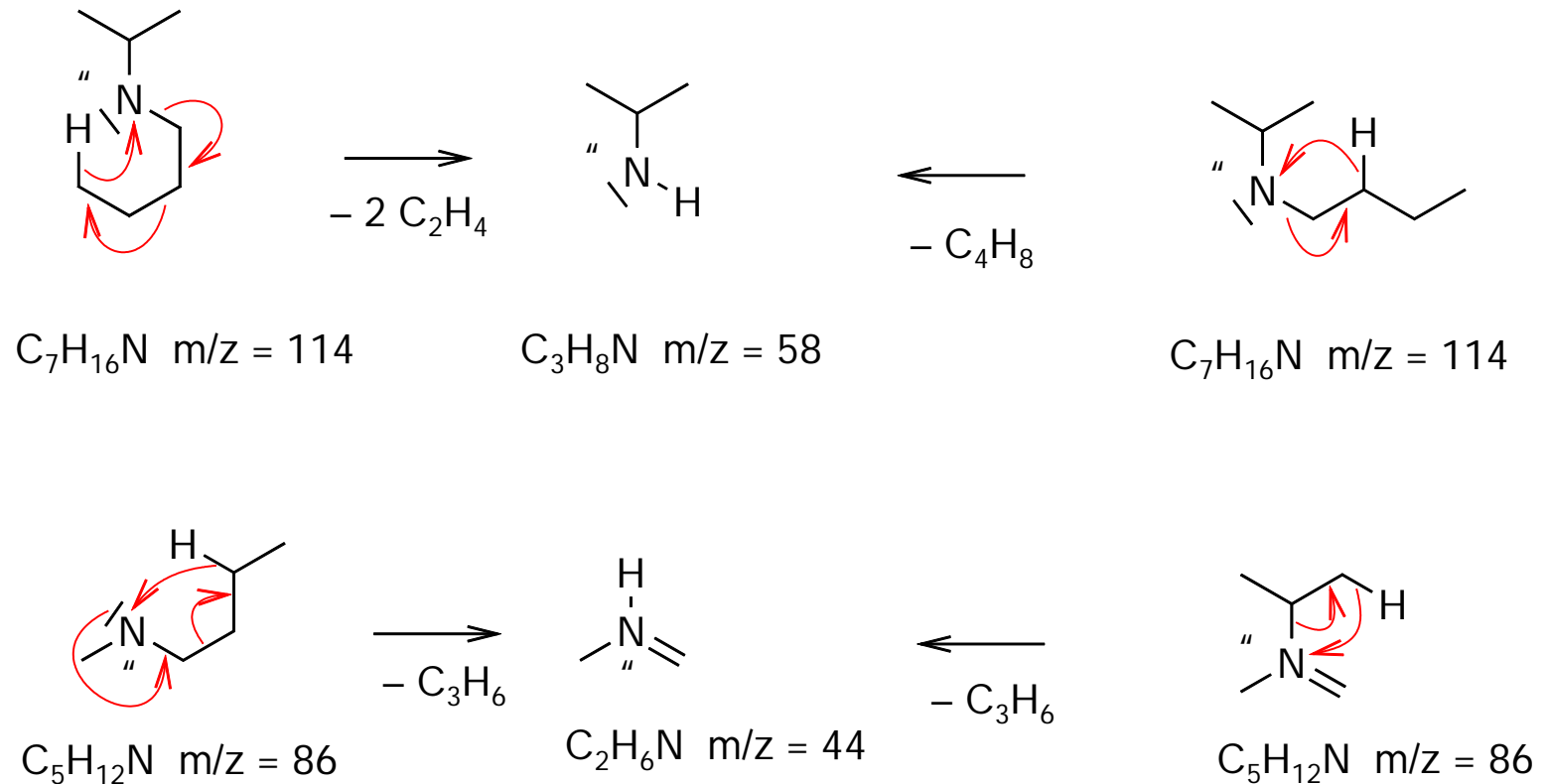
- McLafferty-Umlagerungen können auch bei Aromaten mit Alkylseitenketten auftreten, wenn die Seitenkette mindestens drei C-Atome enthält.



- Die Reaktion kann prinzipiell auch stattfinden, wenn ein Atom der Kette ein Heteroatom ist.



- Verwandt mit der McLafferty-Umlagerung ist die sogenannte Onium-Reaktion, bei der in einem cyclischen Übergangszustand ein Hydrid übertragen wird.



- Es sind 4-, 5-, 6-, und 7-gliedrige Übergangszustände möglich.

5.5.4. Tipps zur Interpretation von Massenspektren

- **Molekülionenbereich**

Ist ein Molekülion zu erkennen? \Rightarrow Molmasse \Rightarrow Summenformel

Molekülion gerade oder ungerade? \Rightarrow Zahl der N-Atome

Isotopenpeaks? \Rightarrow Heteroatome

- **Fragmentierungsmuster**

Differenzen zwischen Fragmentpeak und Molekülpeak und zwischen einzelnen Fragmentpeaks berechnen ! Wichtige Differenzen (weitere Differenzen vgl. letzte Folien):

M-15 Abspaltung von Methylgruppe

M-17 Abspaltung von OH-Gruppe

M-18 Abspaltung von H₂O

M-26 Abspaltung von Acetylen

M-28 Abspaltung von CO oder Ethylen oder N₂

M-29 Abspaltung von Ethylgruppe oder CHO

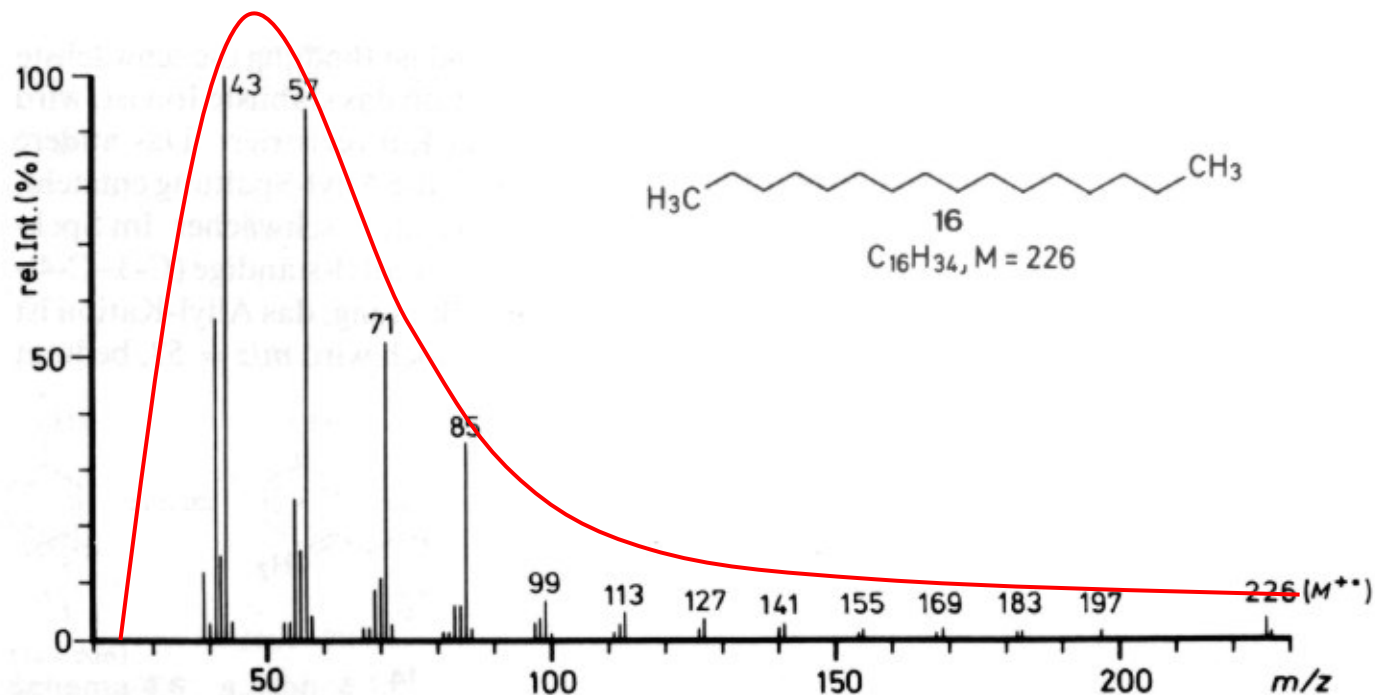
M-31 Abspaltung von CH₃O- Gruppe

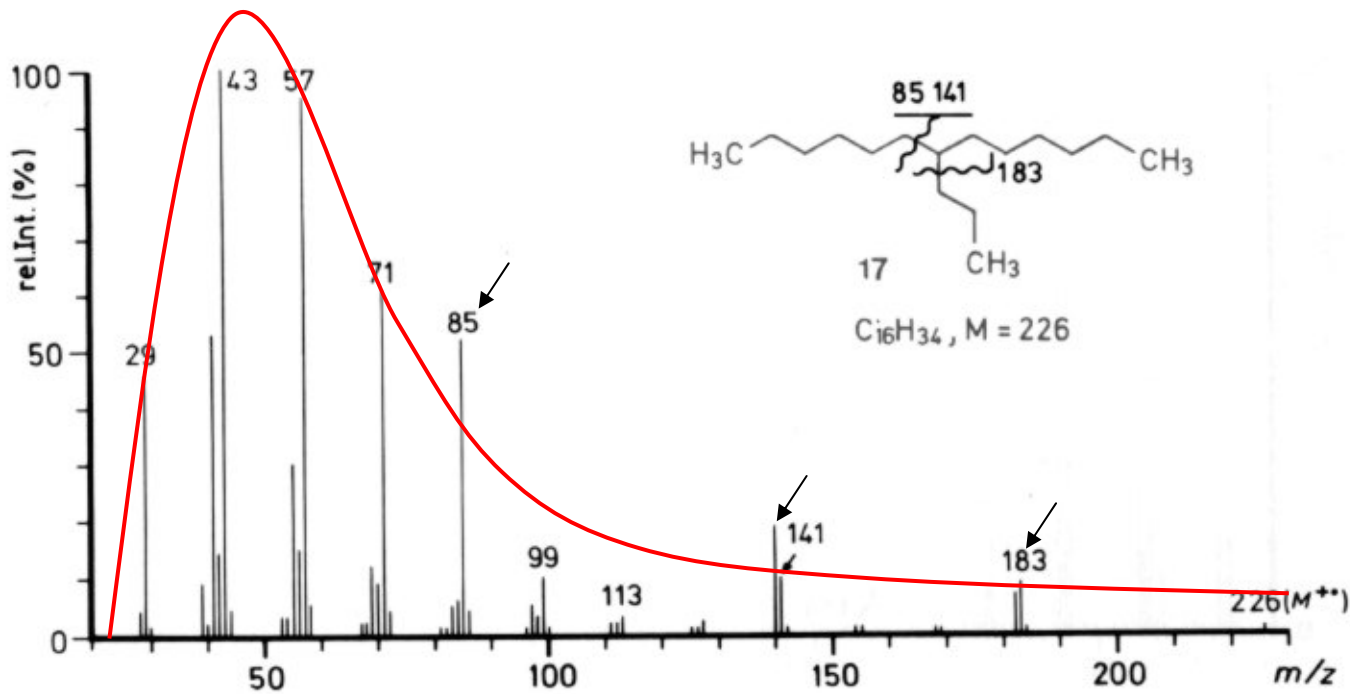
Können diese Abspaltungen durch einen vernünftigen Mechanismus erklärt werden?

5.6. Massenspektren verschiedener Substanzklassen

5.6.1. Alkane

- Problem: Alkane haben keine freien Elektronenpaare, die ionisiert werden können. Es werden C-C-Bindungen ionisiert! M-15 wird üblicherweise nicht beobachtet.

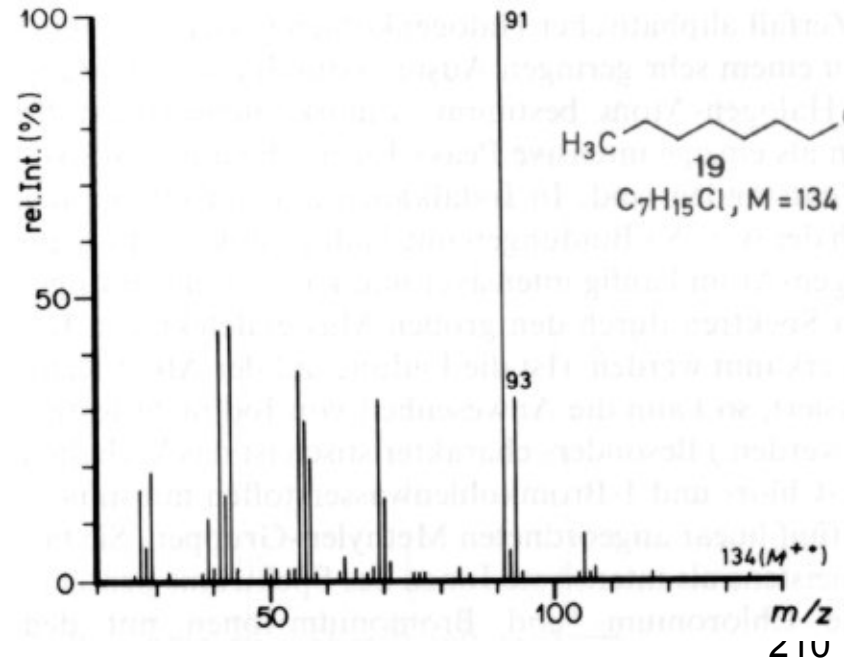
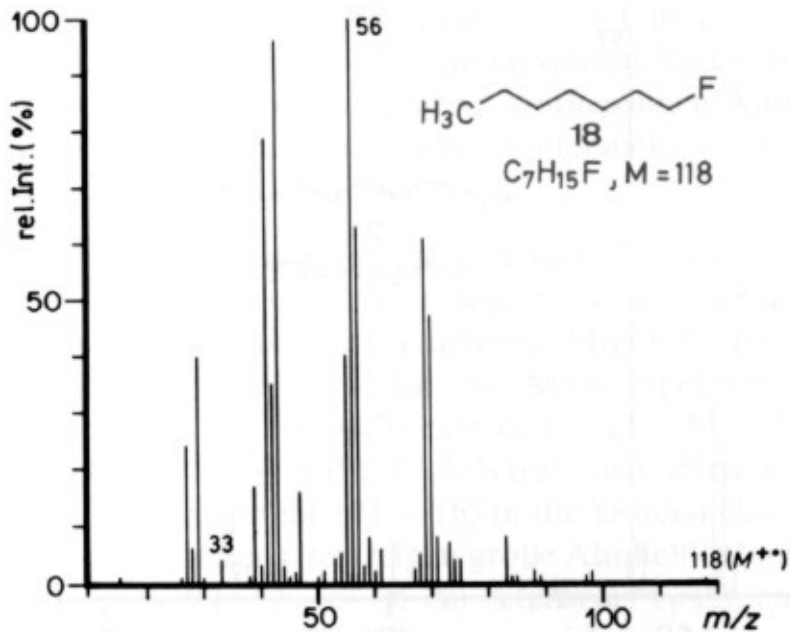


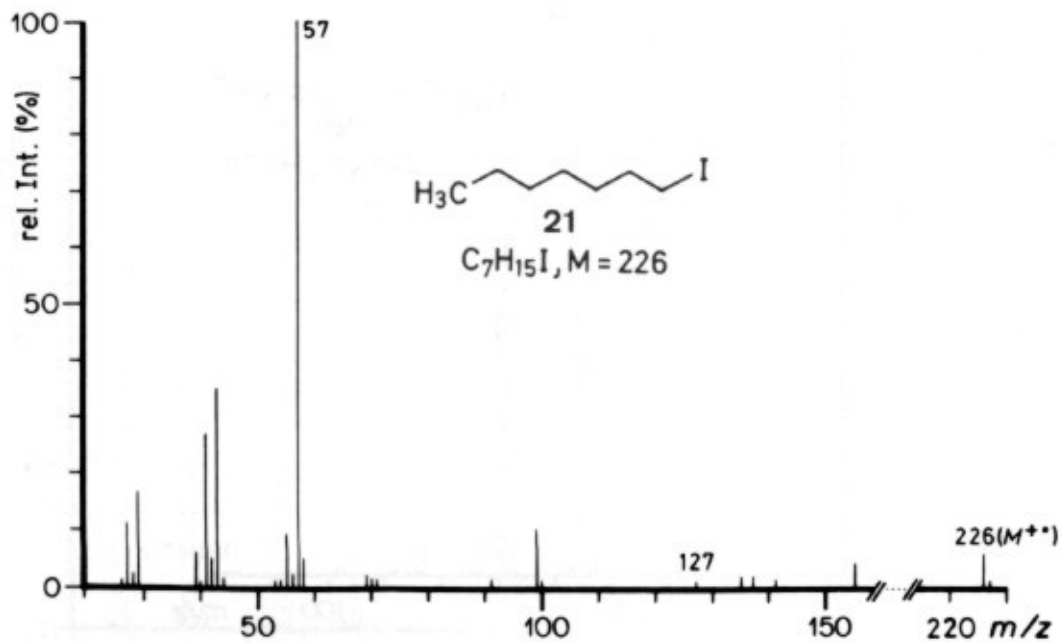
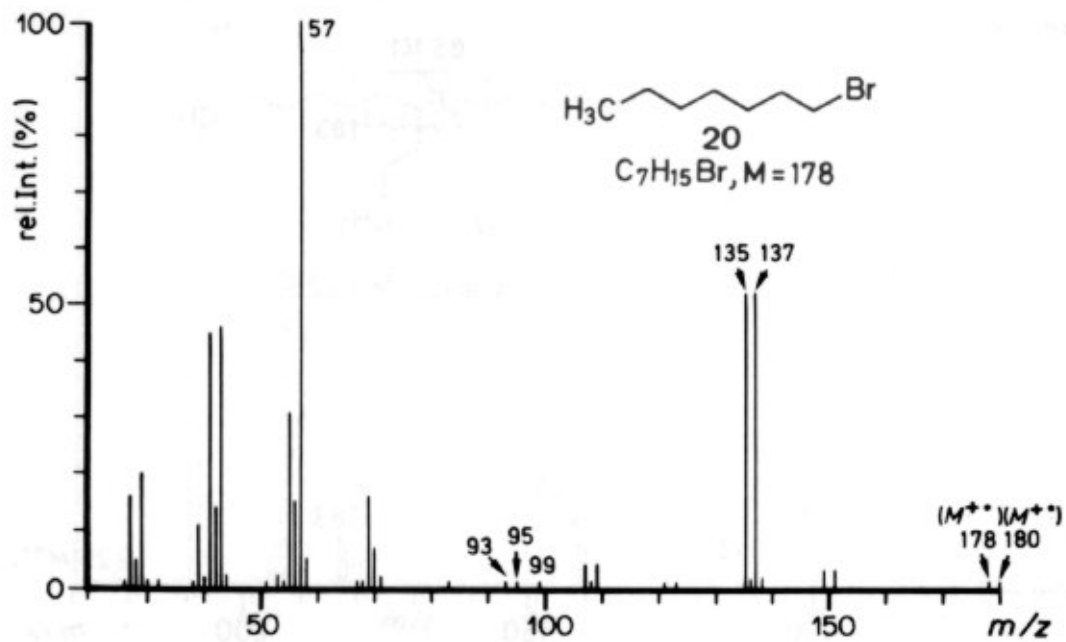


- Unverzweigte Alkane zeigen viele Fragmentationspeaks, deren Intensitätsverteilung an eine Boltzmannverteilung erinnert.
- Weichen die Intensitätsverhältnisse von dieser „Boltzmannverteilung“ ab, dann kommen die „zu intensiven“ Peaks von begünstigten Fragmentierungsreaktionen her, bei denen sich sekundäre oder tertiäre Carbeniumionen bilden (bevorzugte Fragmentierung!).
- Kettenverzweigung äußert sich oft auch in sehr schwachen Molekülpeaks.

5.6.2. Halogenalkane

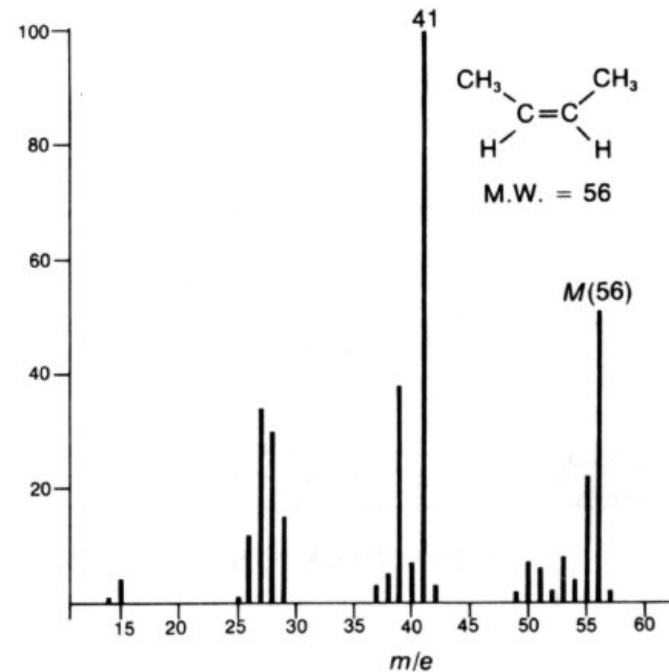
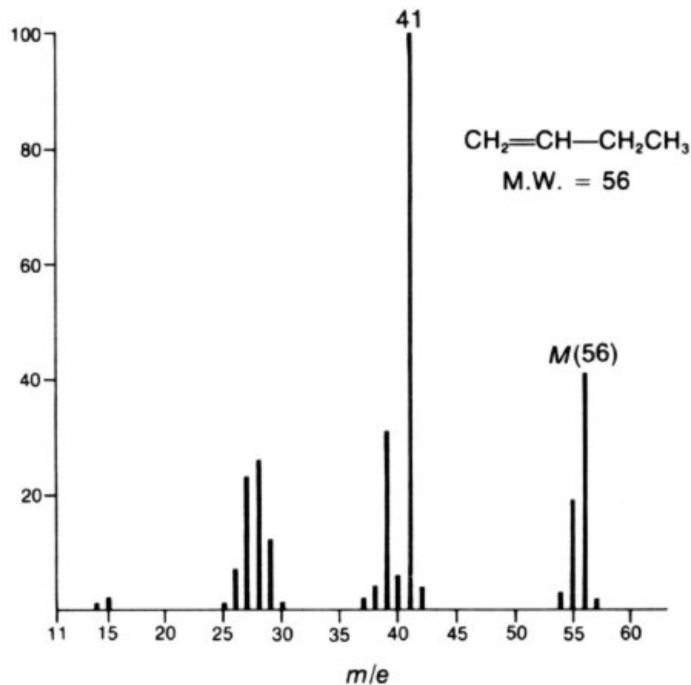
- Ionisierung des Halogenatoms und daraus resultierende α -Spaltung.
- Weitere Fragmentierung der Alkylreste wie Alkane.
- Halogene ergeben charakteristische Isotopenmuster der Molekülionen und auch der Fragmentionen, die noch das Halogen enthalten.





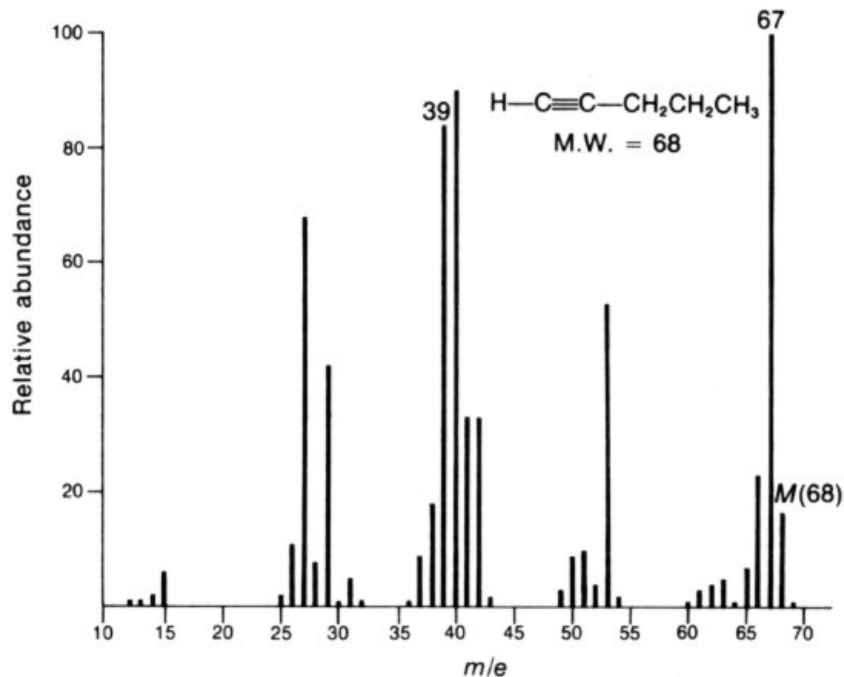
5.6.3. Alkene

- Ionisierung der Doppelbindung
- Allylspaltung
- Weitere Fragmentierung der Alkylreste wie Alkane
- Lokalisierung der Doppelbindung schwer möglich über MS.
- Keine Aussage über Geometrie der Doppelbindung möglich.



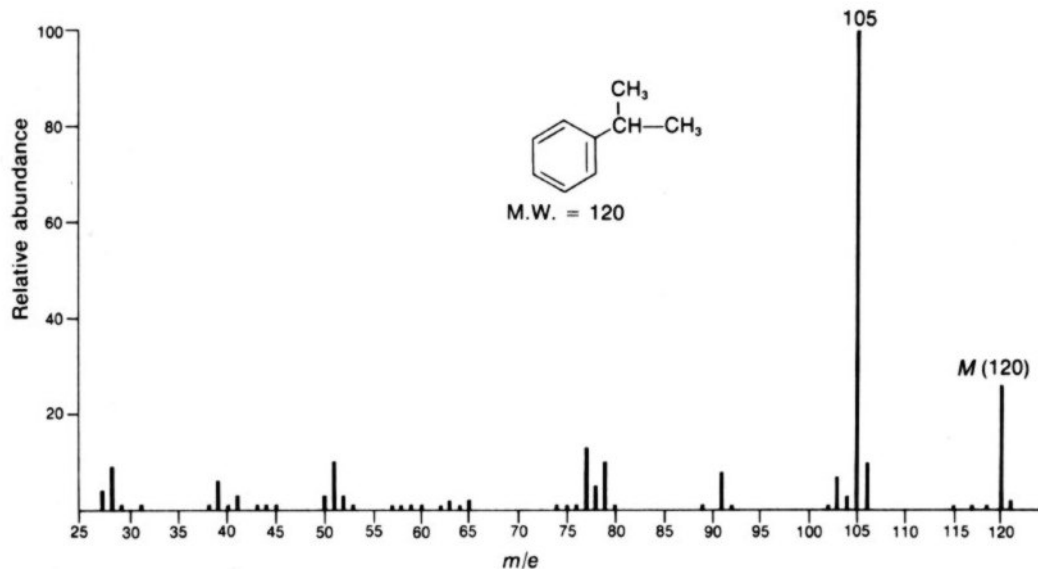
5.6.4. Alkine

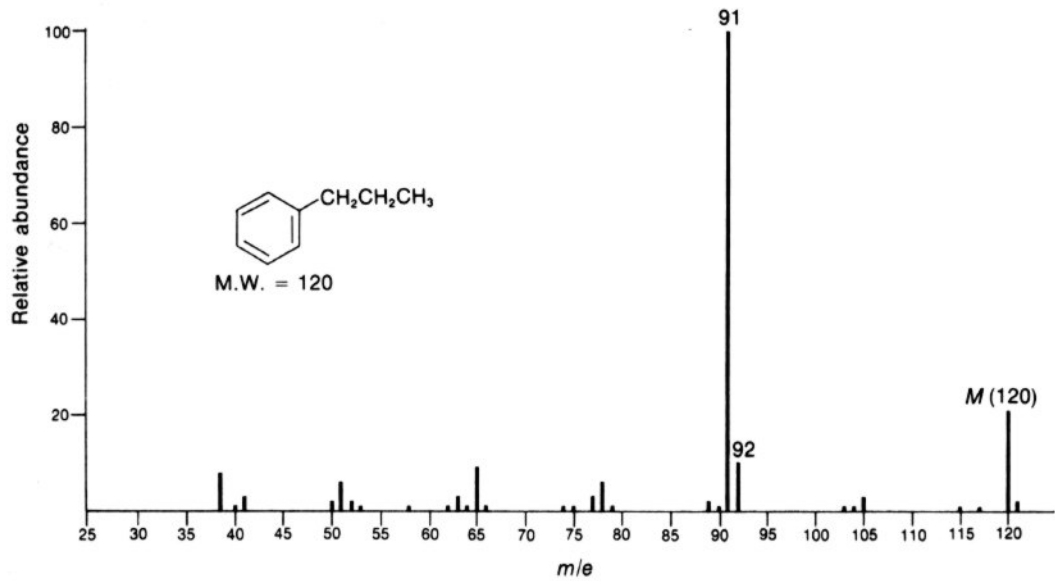
- Ionisierung der Dreifachbindung
- Propargylspaltung analog zur Allylspaltung bei Alkenen
- Weitere Fragmentierung der Alkylreste wie Alkane
- Lokalisierung der Dreifachbindung schwer möglich über MS.
Terminale Alkine ergeben oft einen intensiven M-1-Peak durch Verlust vom terminalen H.



5.6.5. Aromaten

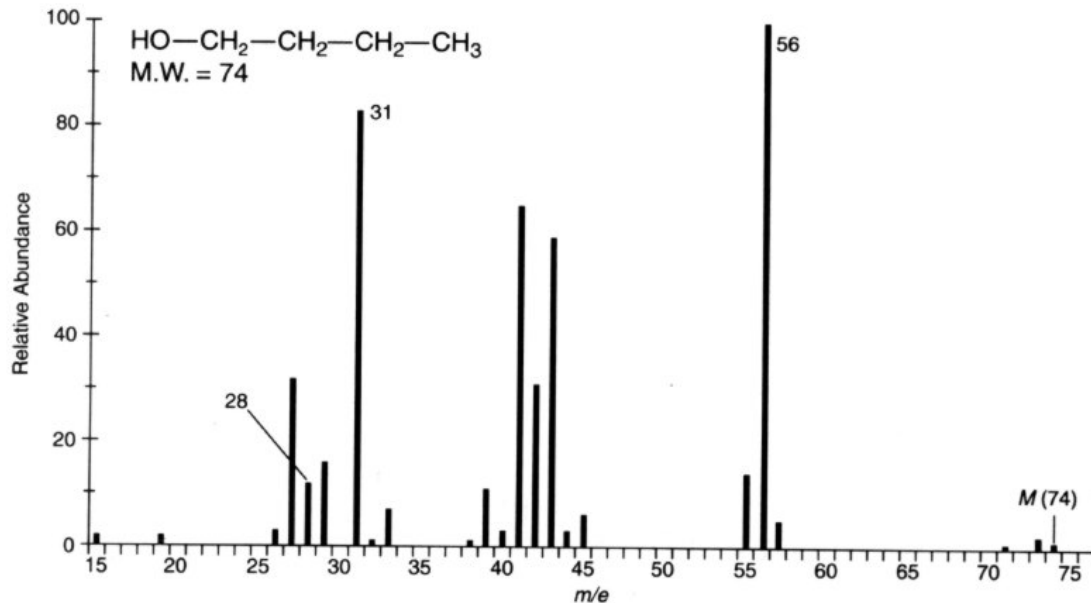
- Ionisierung des π -Elektronensextetts.
- Benzylspaltung \Rightarrow Charakteristischer Peak 91 (Tropyliumkation).
- Oft Verlust von C_2H_2 ($M-26$).
- Bei längeren Alkylseitenketten auch McLafferty-Umlagerung \Rightarrow Charakteristischer Peak 92.
- Isomerisierungen der Seitenketten müssen in Betracht gezogen werden (vgl. Benzylchlorid und o-Chlortoluol).

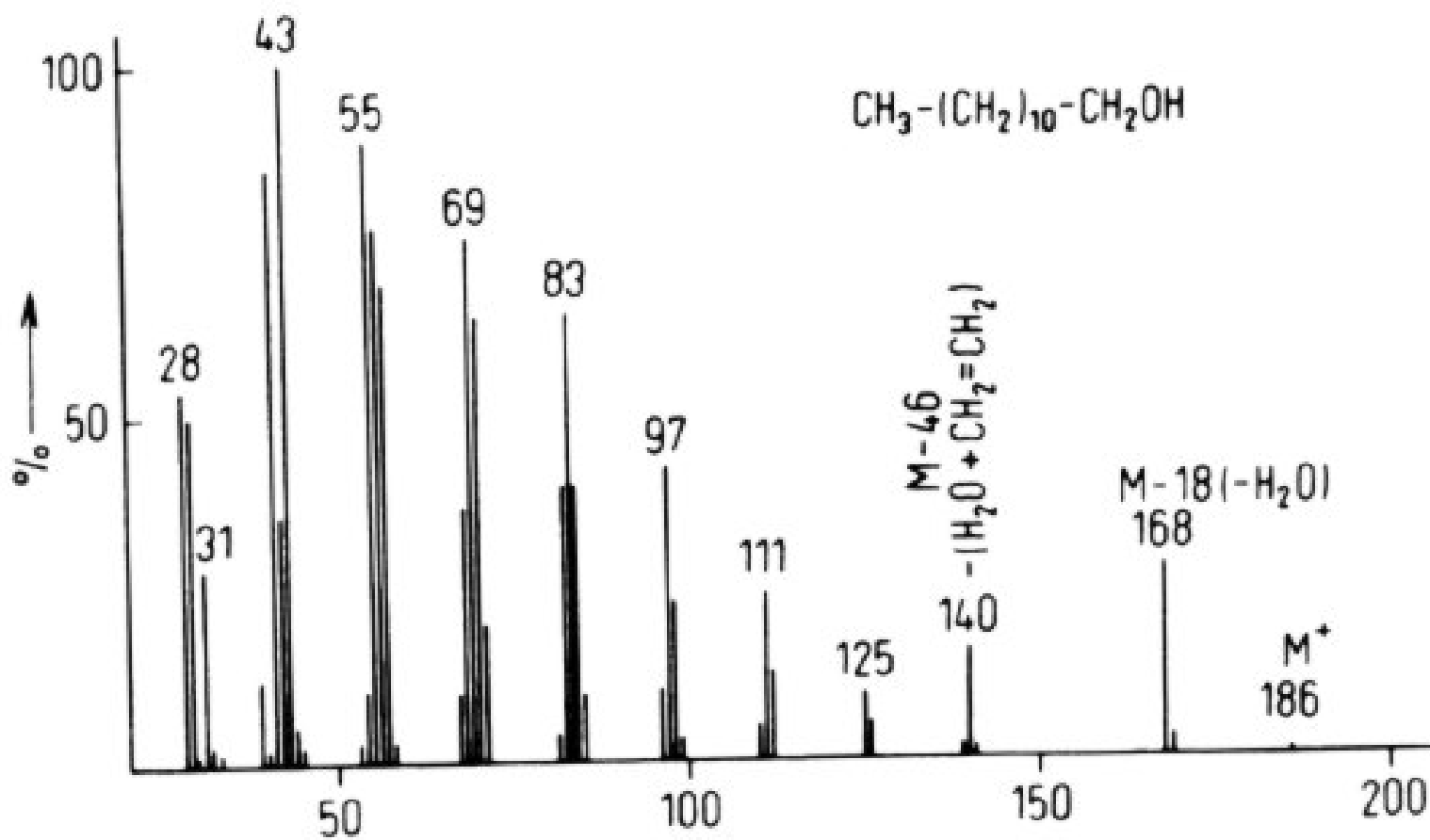




5.6.6. Alkohole

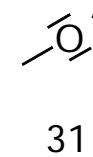
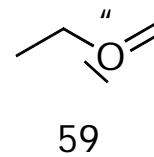
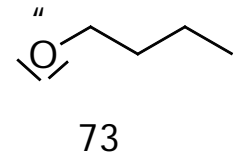
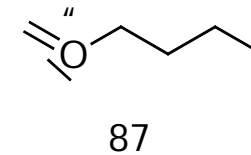
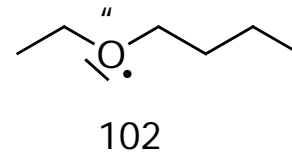
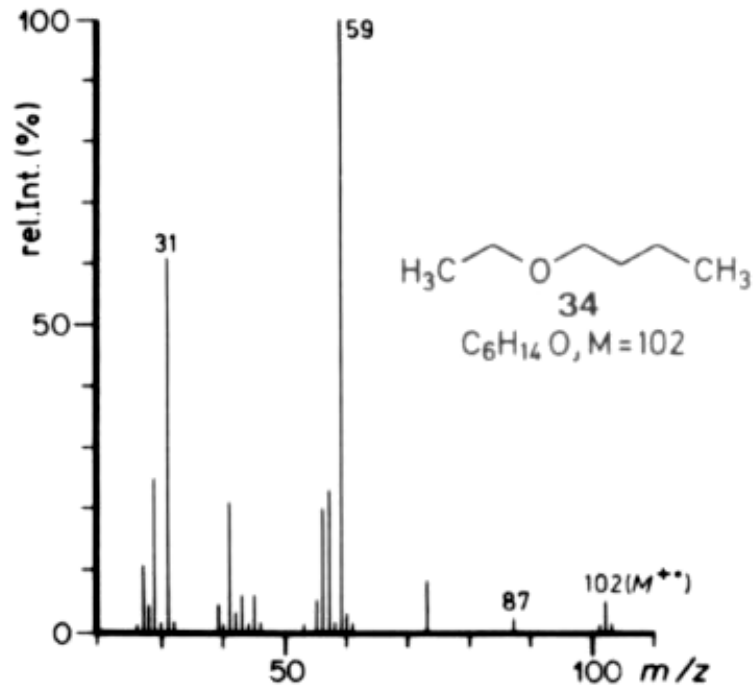
- Ionisierung eines freien Elektronenpaares am Sauerstoff.
- α -Spaltung
- Häufig Wassereliminierung $M-H_2O$ durch 1,2- oder 1,4-Eliminierung
- Alkohole mit mindestens 4 C-Atomen können in einer McLafferty-ähnlichen Reaktion Wasser und Ethylen gleichzeitig abspalten.

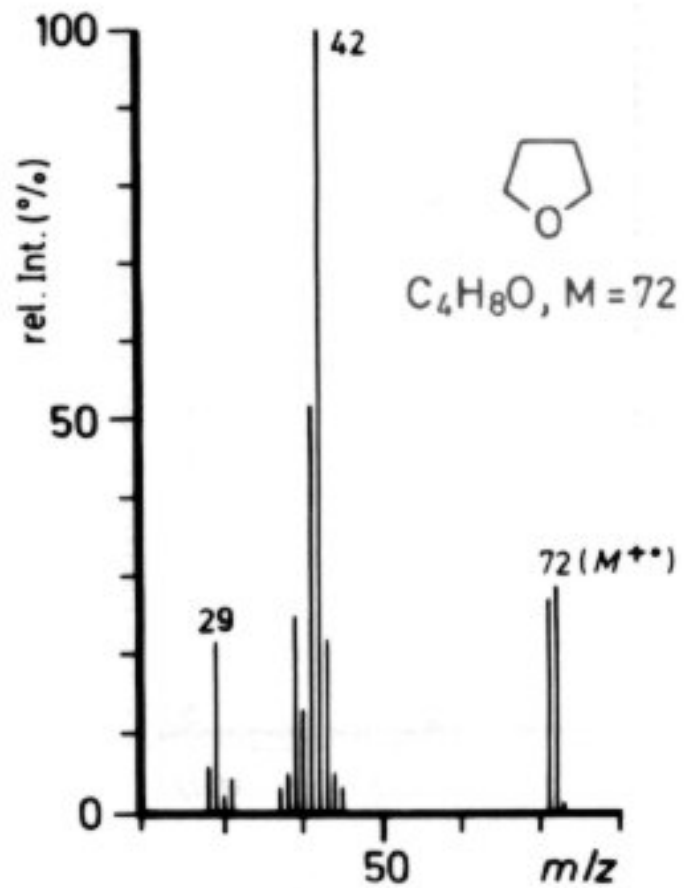




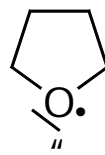
5.6.7. Ether

- Ionisierung eines freien Elektronenpaars am Sauerstoff.
- α -Spaltung in beide Richtungen
- Häufig Onium-Reaktionen und McLafferty-Umlagerungen in geeigneten Fragmenten.
- Längere Alkylketten geben Massenspektren ähnlich den Alkanen.

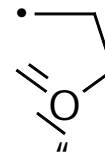




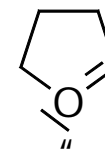
C_4H_8O , $M = 72$



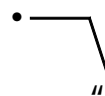
72



72



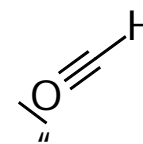
71



42



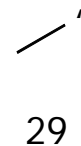
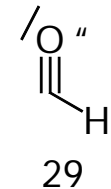
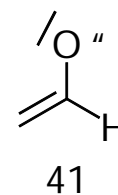
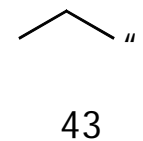
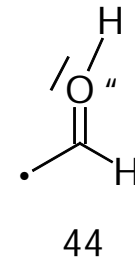
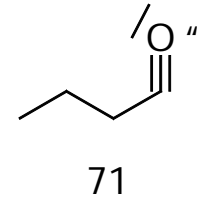
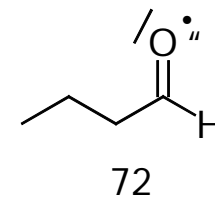
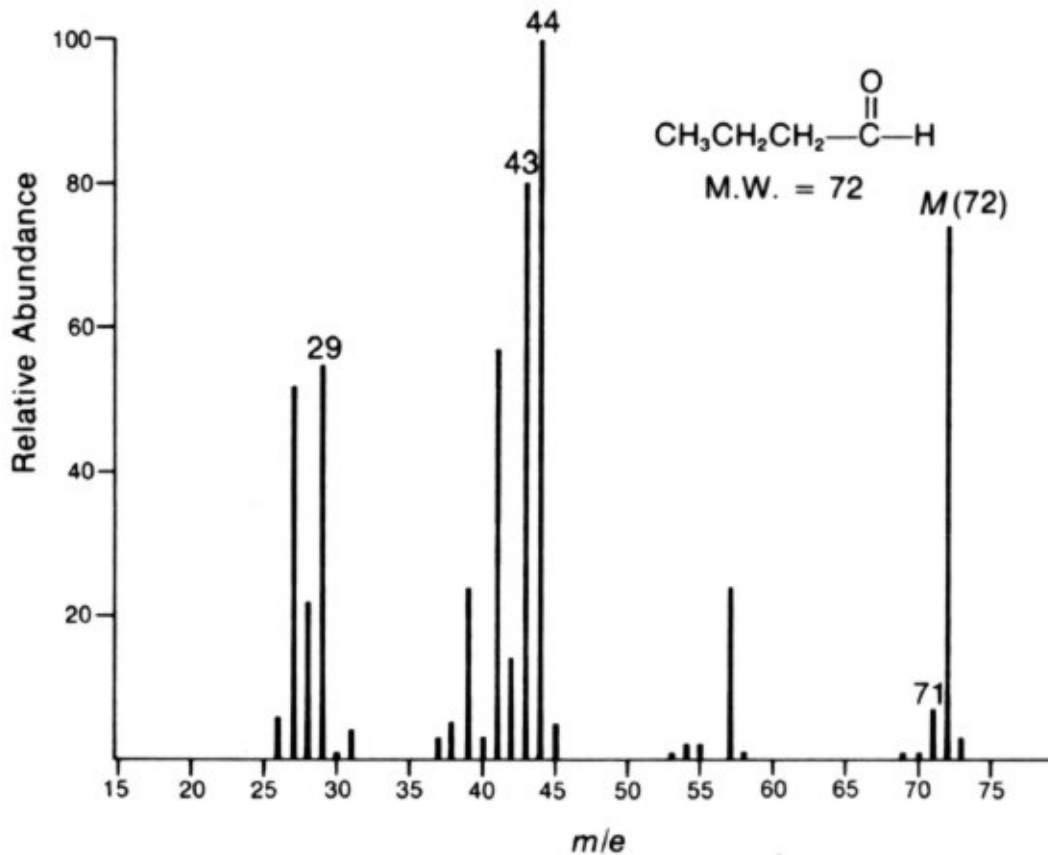
41



29

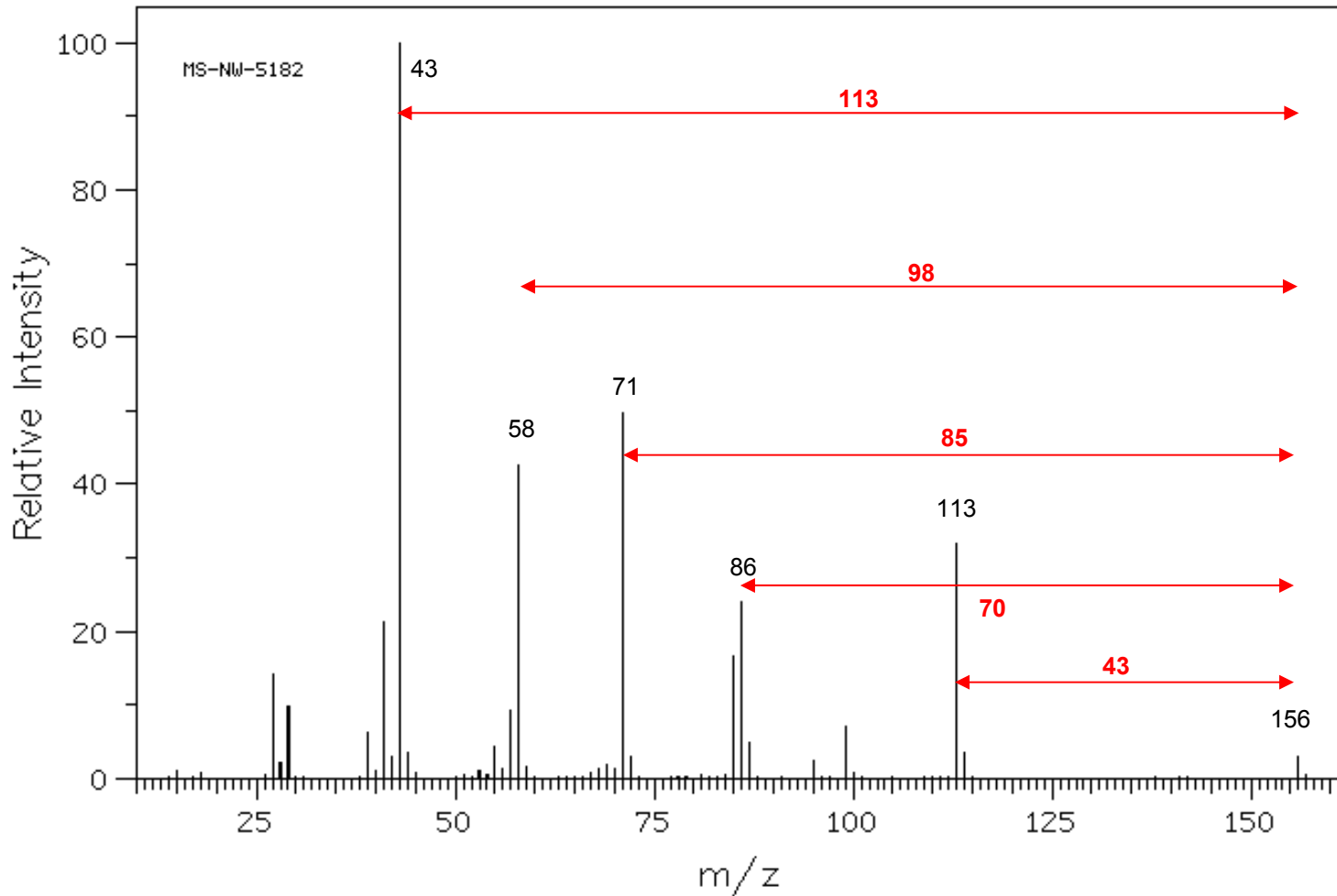
5.6.8. Aldehyde

- Ionisierung eines freien Elektronenpaars am Sauerstoff.
- α -Spaltung führt zur Abspaltung des Alkylrestes
- Bei geeigneter Kettenlänge wird McLafferty-Umlagerung beobachtet



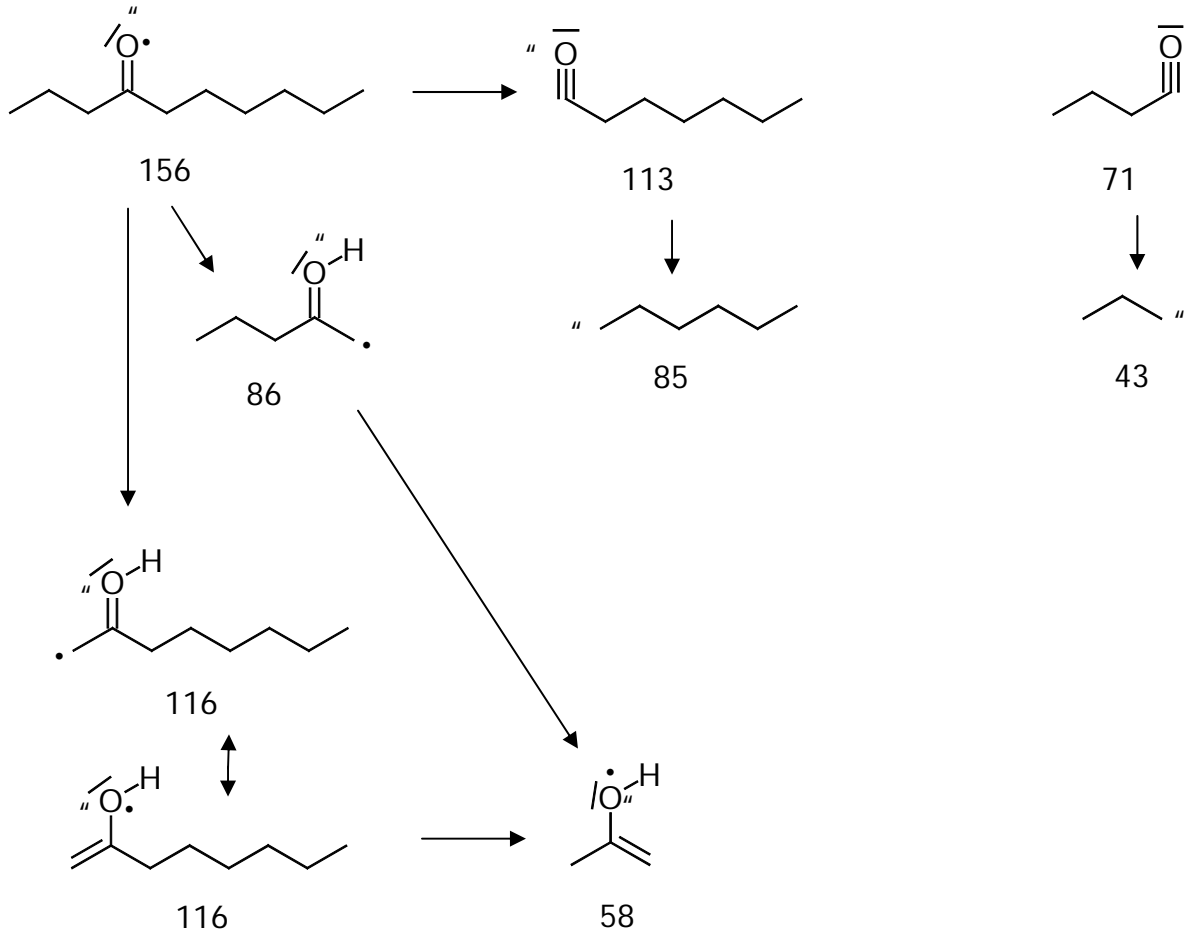
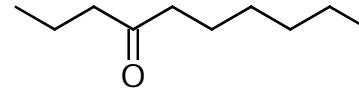
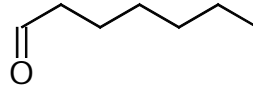
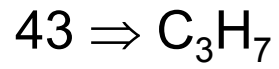
5.6.9. Ketone

- Ionisierung eines freien Elektronenpaars am Sauerstoff.
- α -Spaltung in beide Richtungen (Lokalisierung der Carbonylgruppe)
- Die Fragmente der α -Spaltung können CO abspalten
- Je nach Kettenlänge findet man ein oder zwei McLafferty-Fragmente (Lokalisierung der Carbonylgruppe)
- McLafferty-Fragmente können bei geeigneter Kettenlänge eine zweite McLafferty-Umlagerung eingehen.



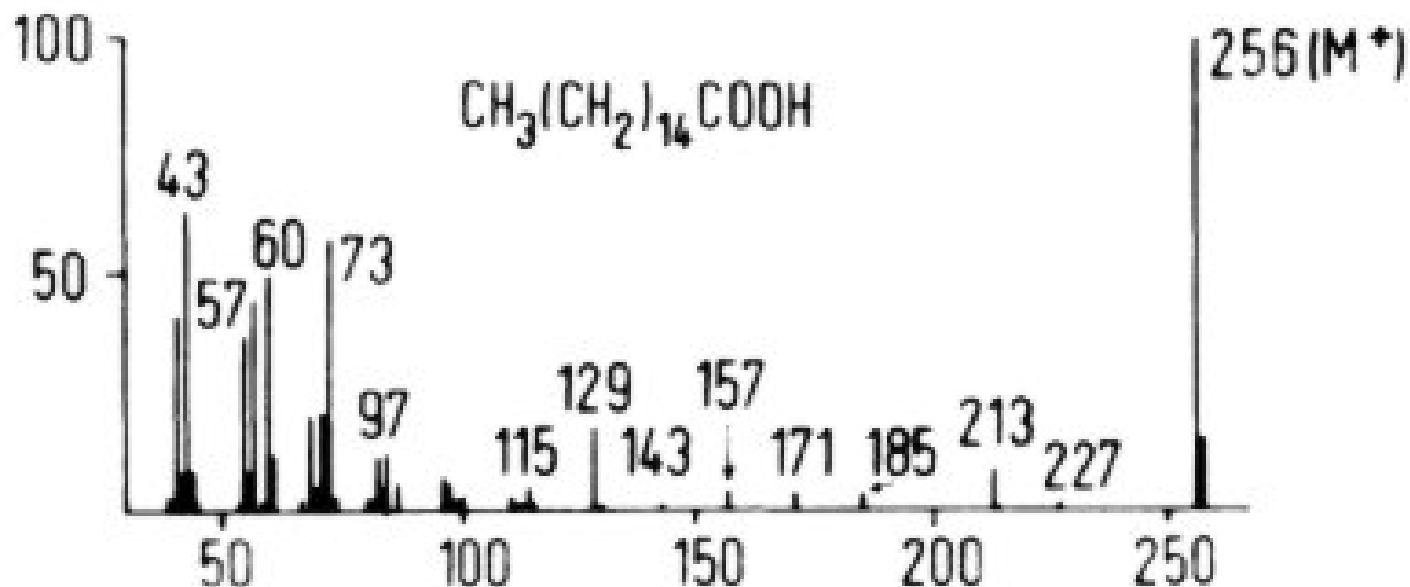
- Berechnen der möglichen Summenformeln: $M = 156$; teilen durch 14 (CH_2) ergibt die ungefähre Zahl der CH_2 -Gruppen, hier 11, Rest: 2. Mögliche Summenformel: $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$

- Berechnen der Differenzen



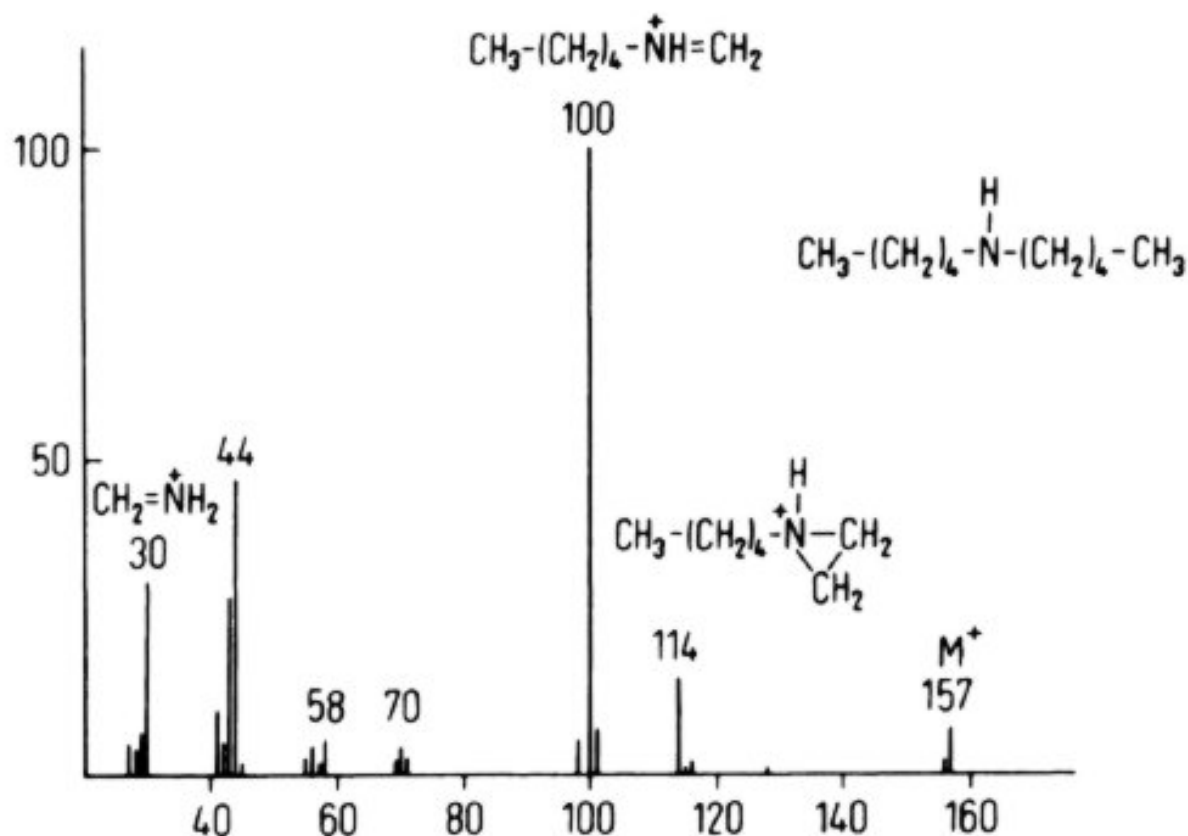
5.6.10. Carbonsäuren und Derivate

- Ionisierung eines freien Elektronenpaars am Sauerstoff.
- Bevorzugte Fragmentierungen: α -Spaltung, McLafferty-Umlagerung (bei geeigneter Kettenlänge oft mehrfach), Onium-Reaktion

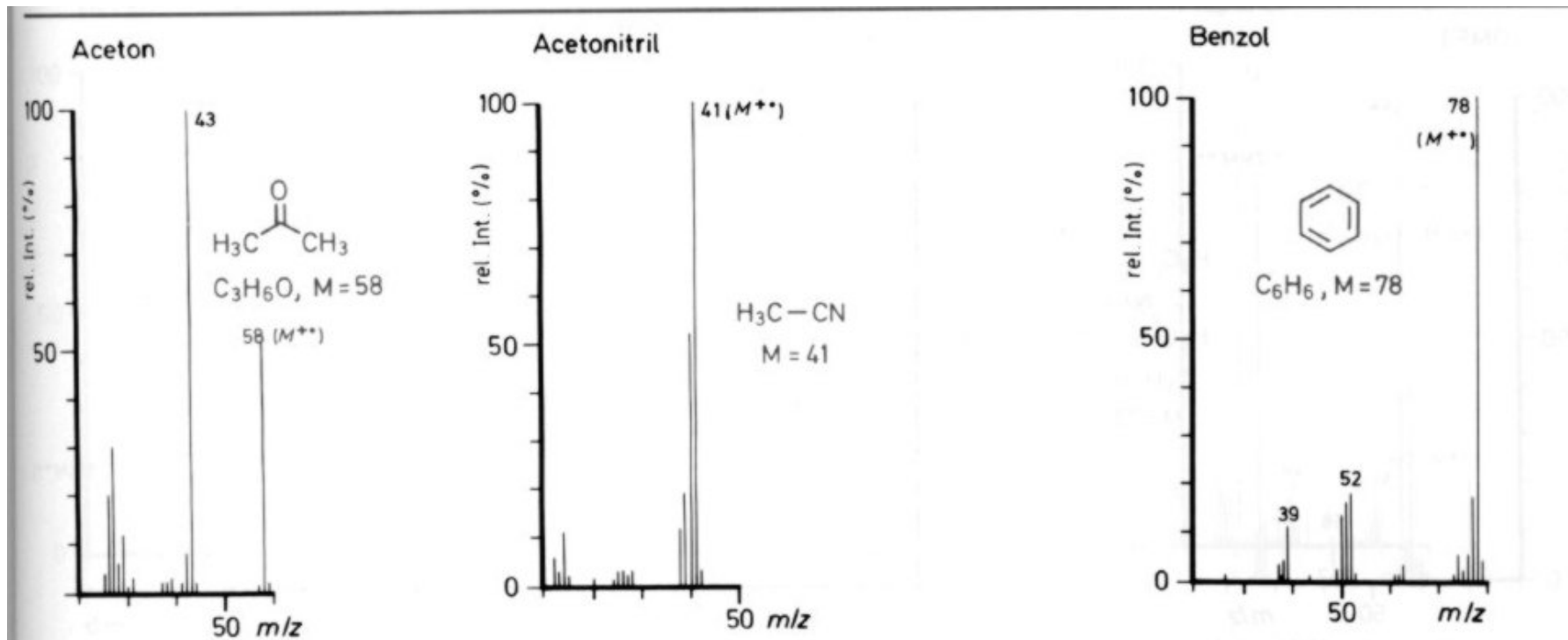


5.6.11. Amine

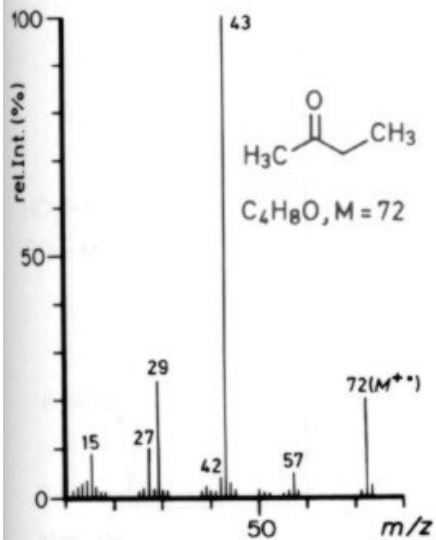
- Ionisierung am freien Elektronenpaar am Stickstoff.
- Bevorzugte Fragmentierungen: α -Spaltung in alle Richtungen, McLafferty-Umlagerung von Fragmentationen, Onium-Reaktion



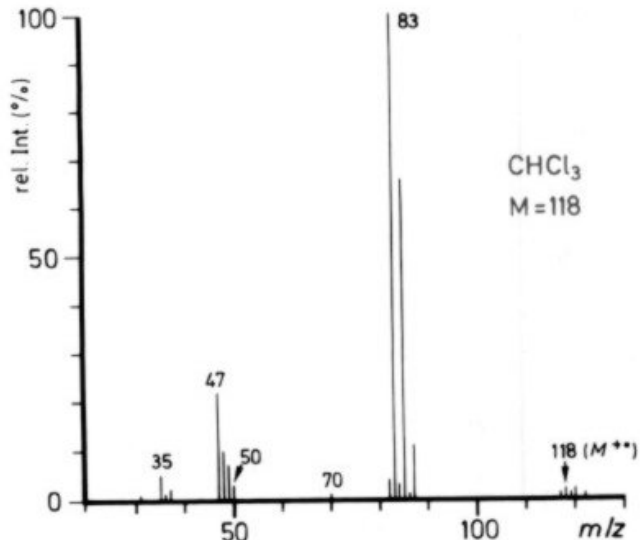
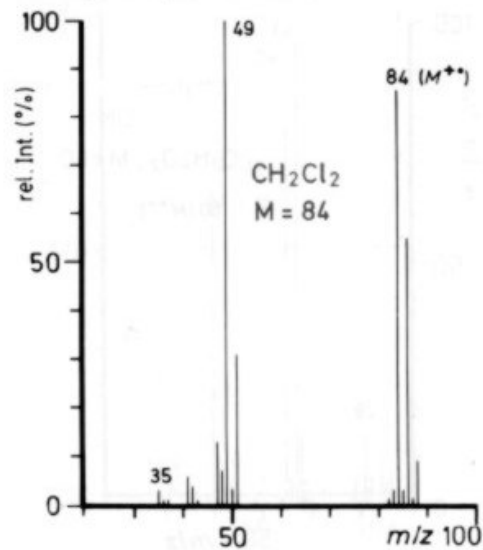
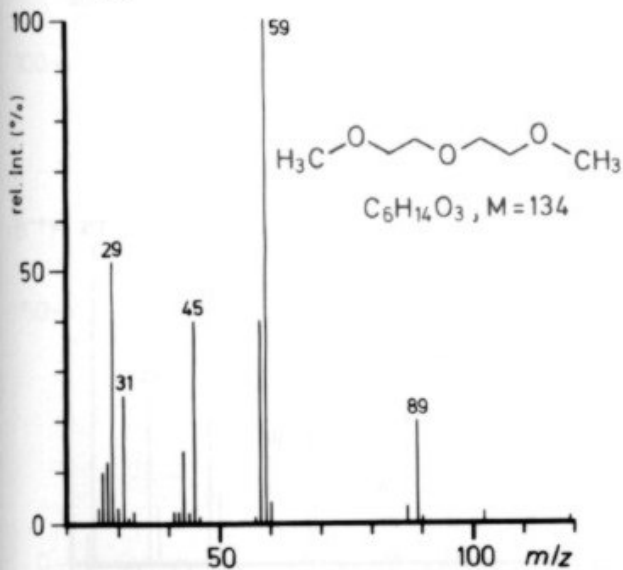
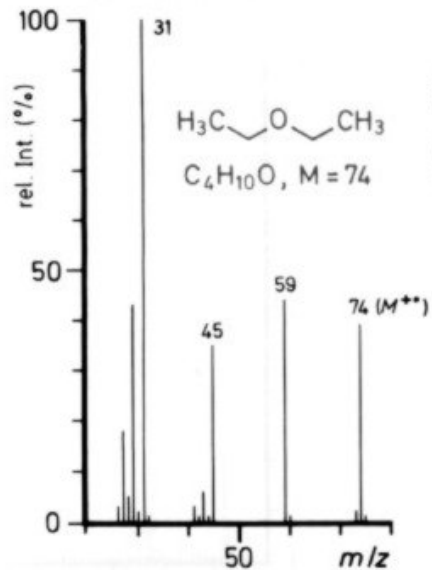
5.7. Massenspektren von gängigen Lösungsmitteln und Verunreinigungen



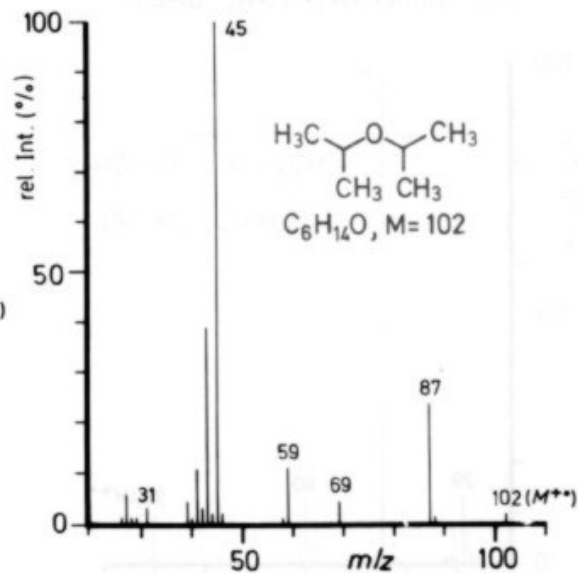
2 - Butanon



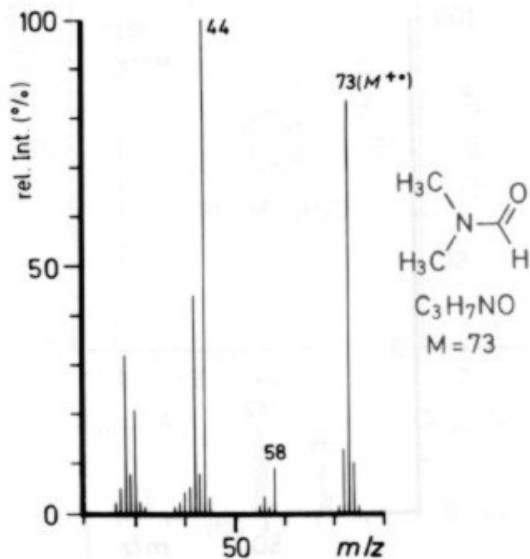
Chloroform

Dichlormethan
(„Methylenchlorid“)Diethylenglykol - dimethyl - ether
(Diglyme)Diethyl - ether
(„Ether“)

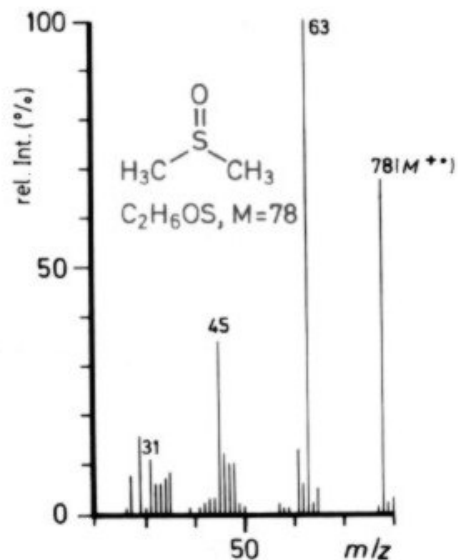
Diisopropyl - ether



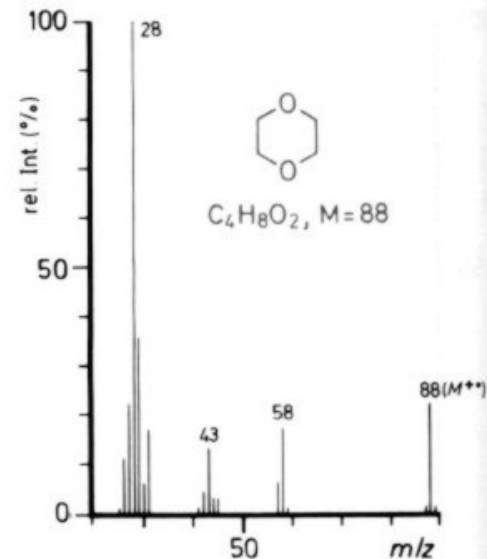
Dimethylformamid
(DMF)



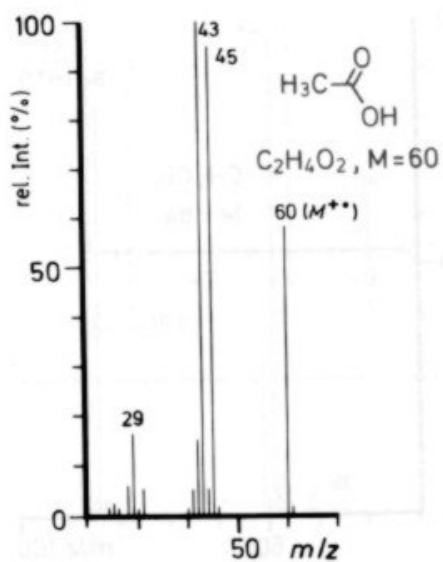
Dimethylsulfoxid
(DMSO)



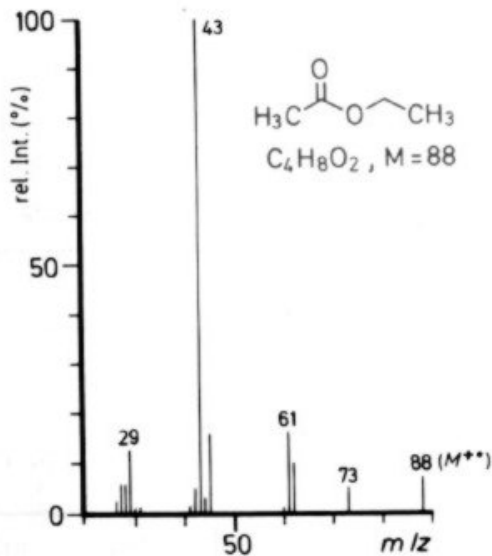
1,4-Dioxan



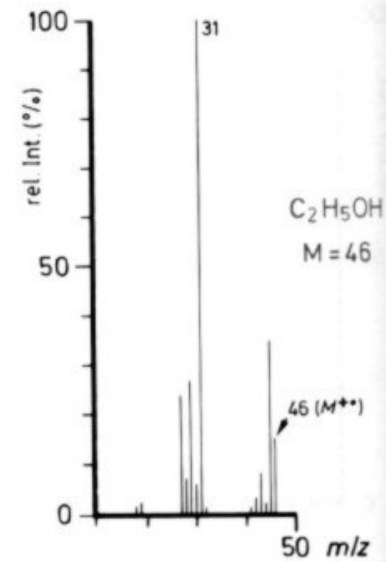
Essigsäure



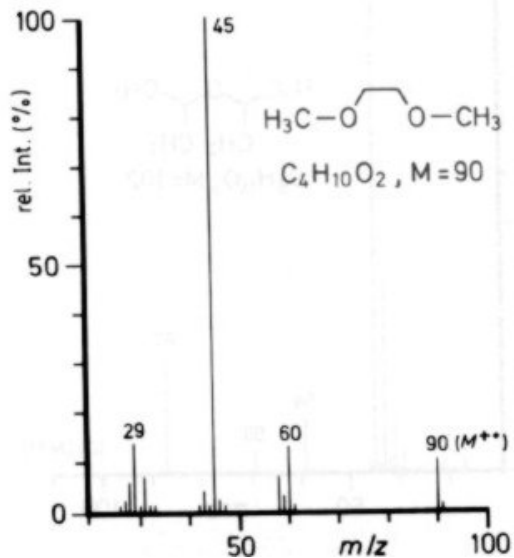
Essigsäure-ethylester



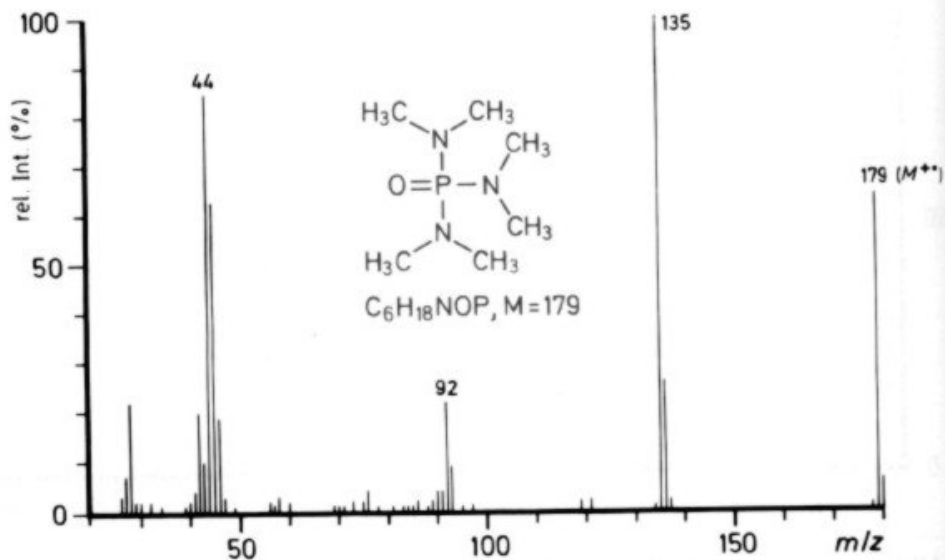
Ethanol



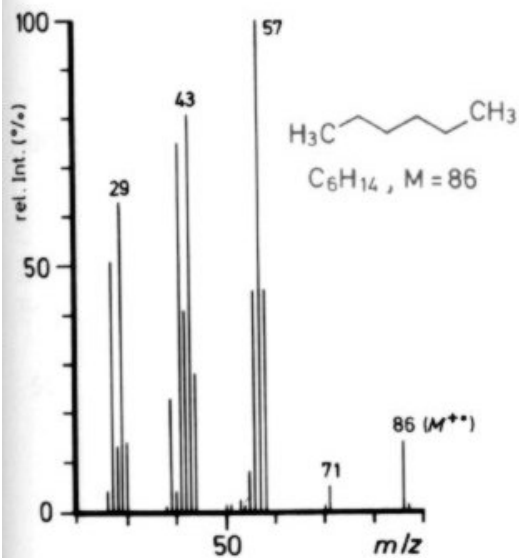
Glykol dimethyl - ether
(1,2 - Dimethoxyethan, DME)



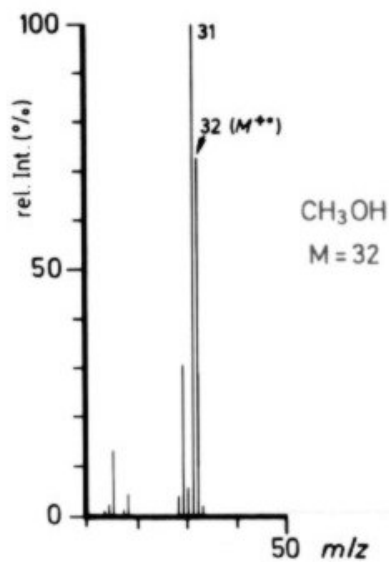
Hexamethyl - phosphorsäure - triamid
(Hexametapol, HMPA, HMPT)



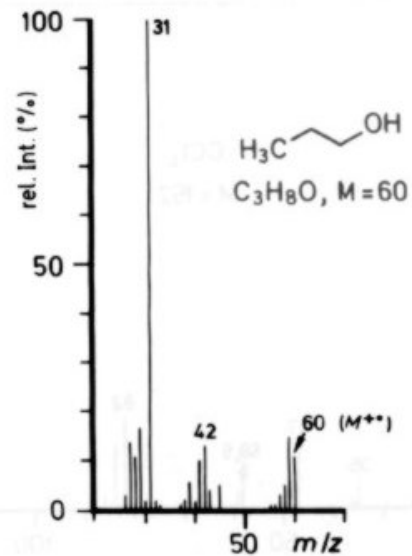
Hexan



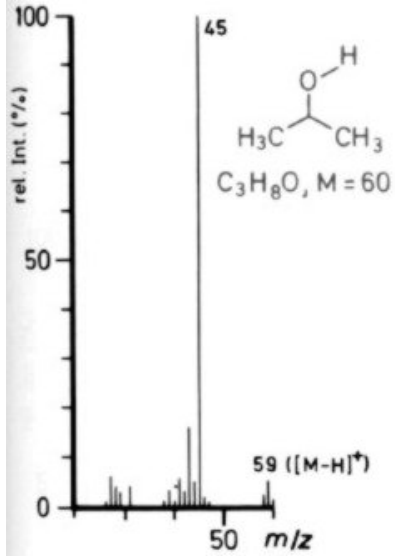
Methanol



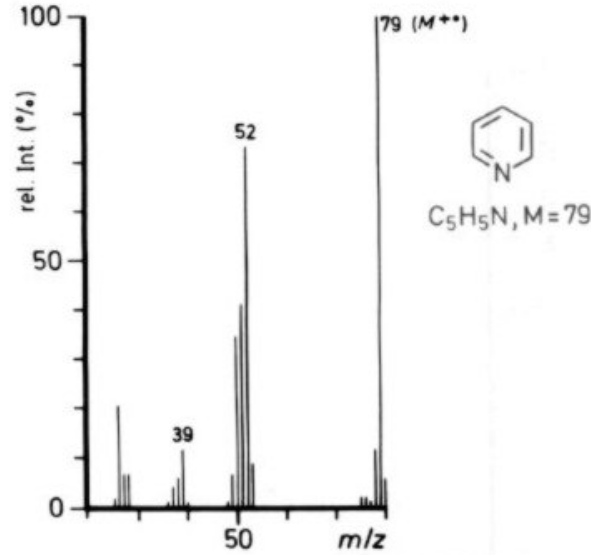
Propanol



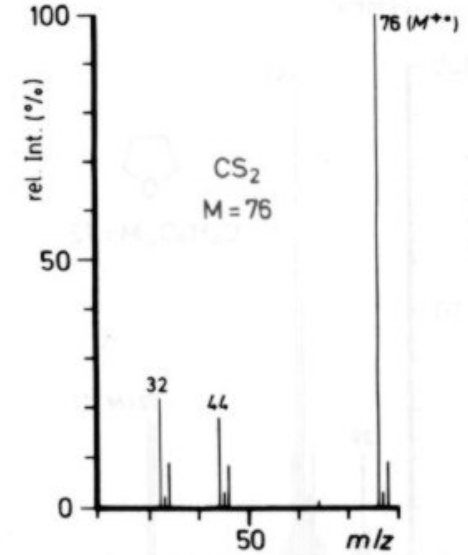
2-Propanol
(Isopropanol)



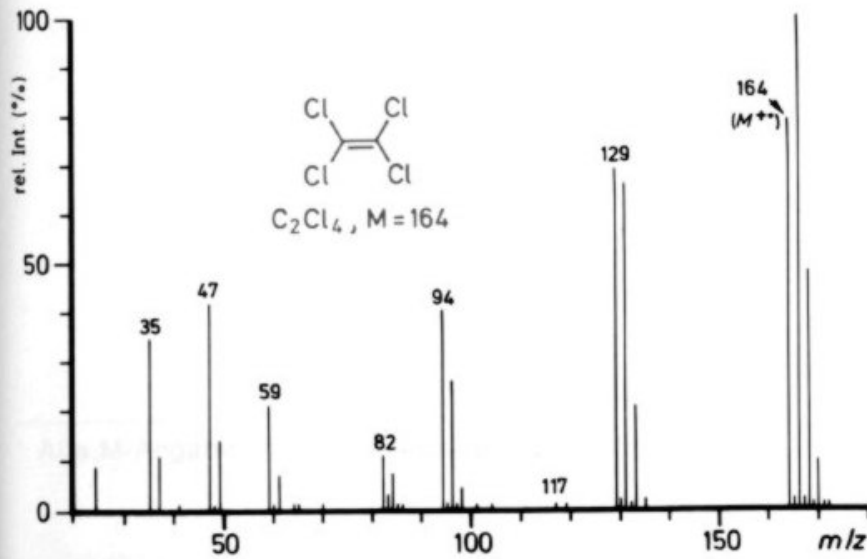
Pyridin



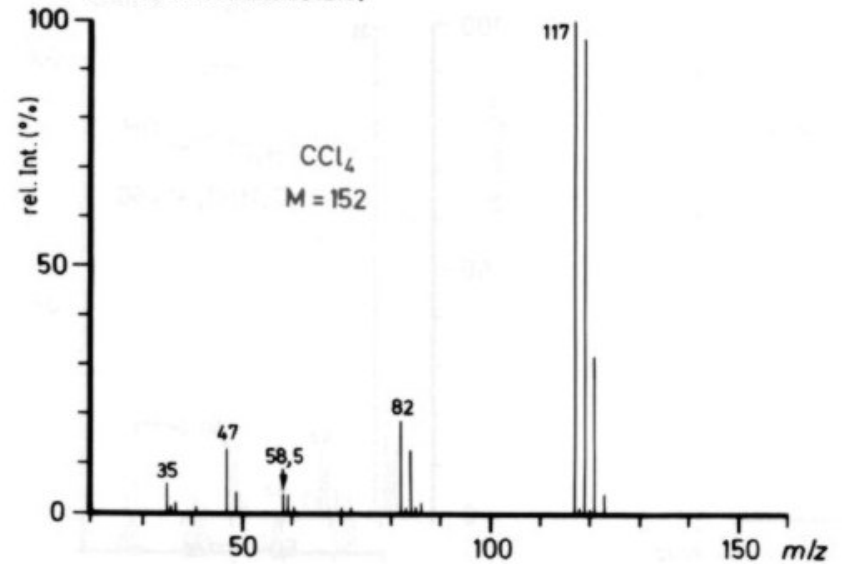
Schwefelkohlenstoff



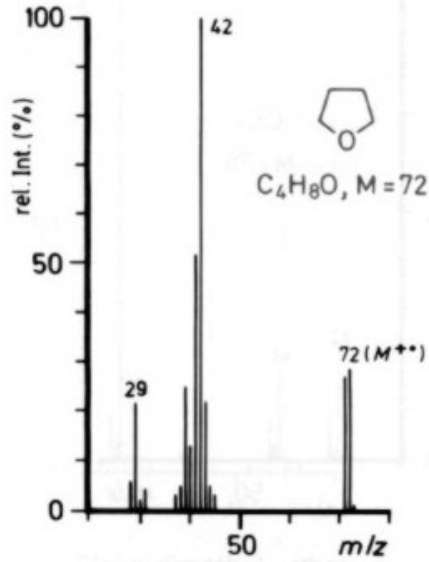
Tetrachlorethylen



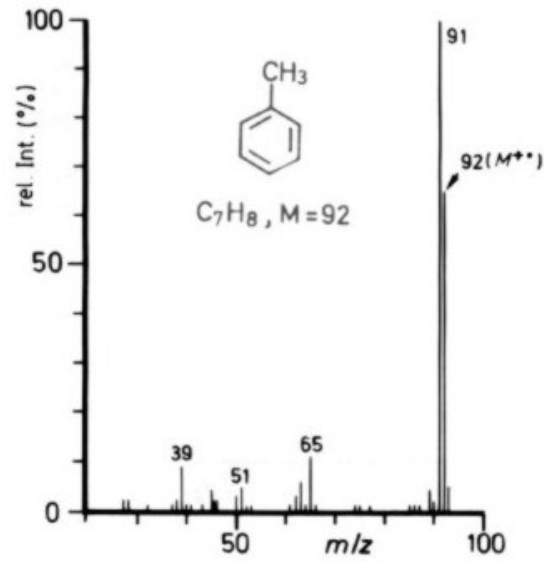
Tetrachlormethan
(Tetrachlorkohlenstoff)



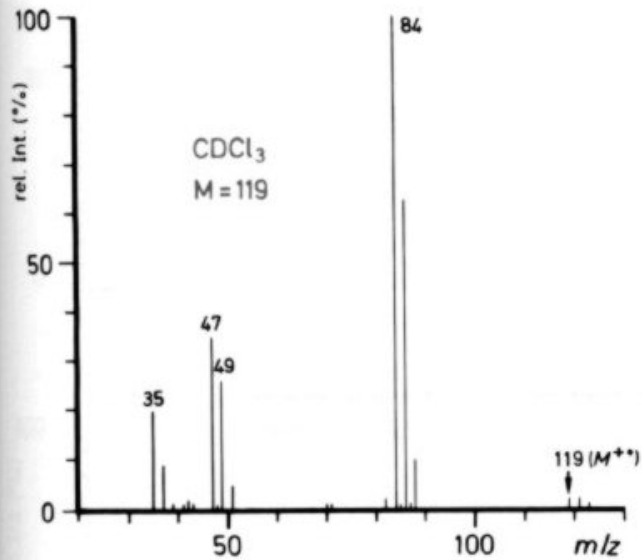
Tetrahydrofuran
(THF)



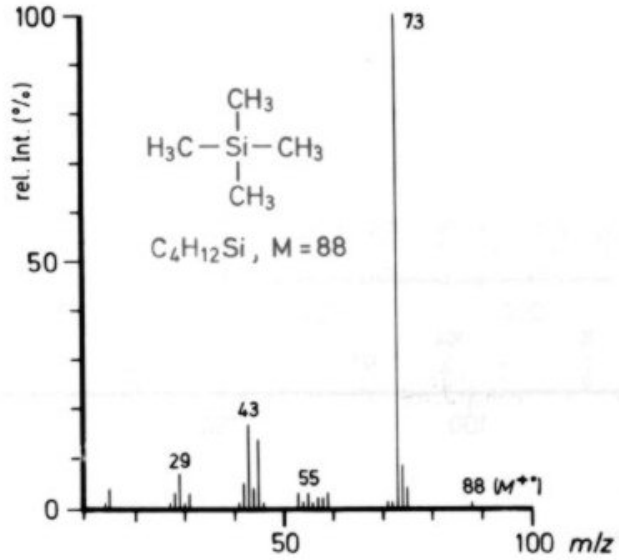
Toluol



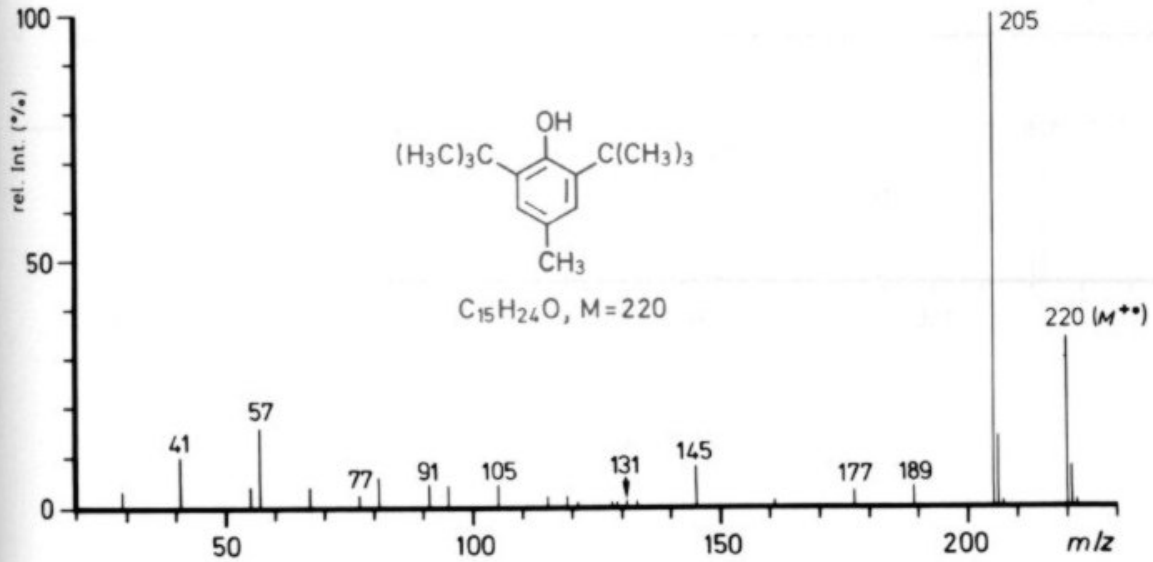
Deuteriochloroform
(aus NMR)



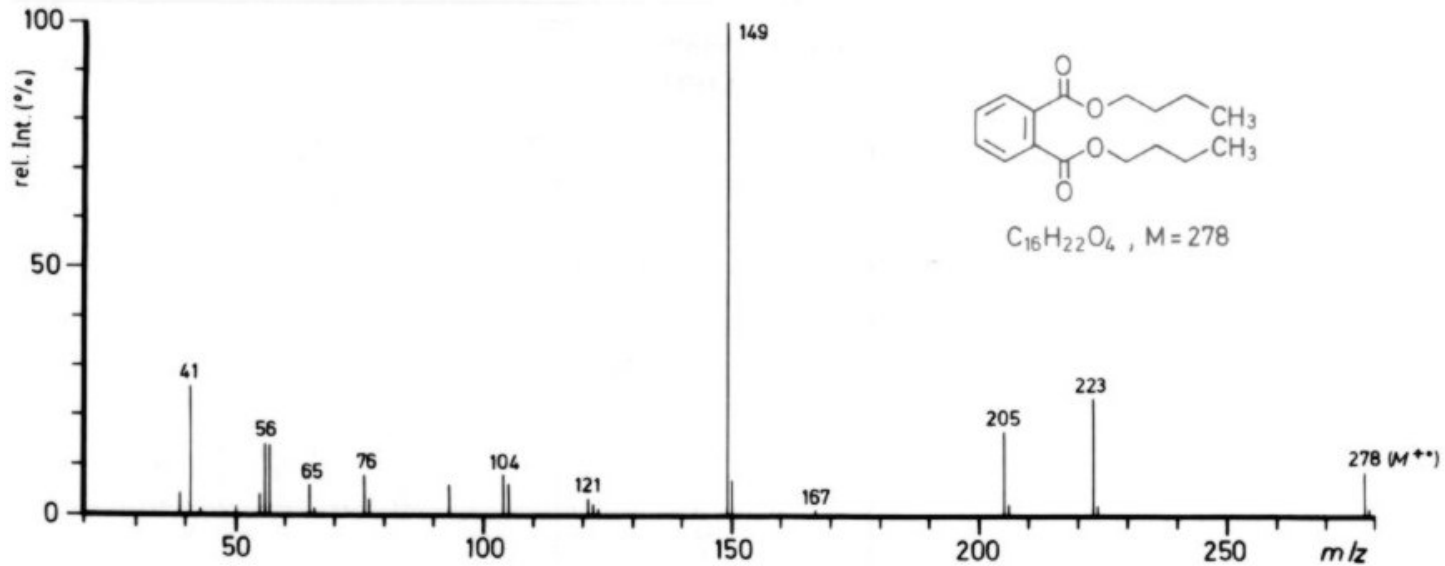
Tetramethylsilan
(TMS, aus NMR)

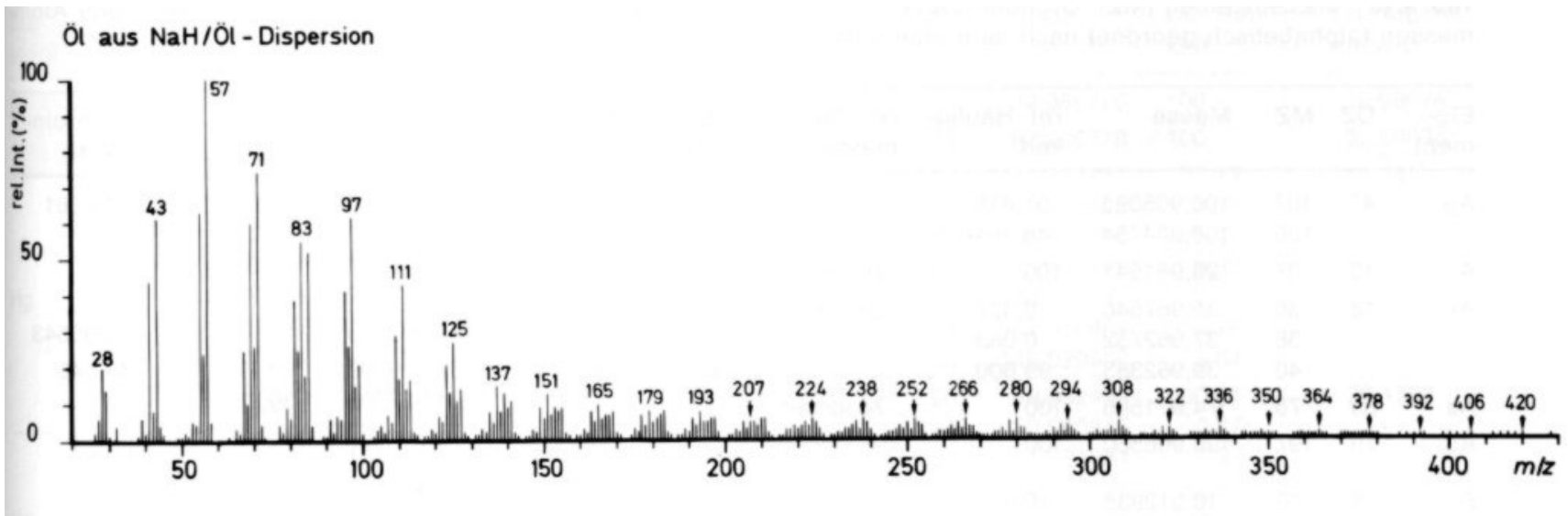


2,6-Di-(*tert*-butyl)-4-methylphenol
(Jonol; Stabilisator aus Ethern)



Phthalsäure-dibutylester (Weichmacher)





Klausur Spektroskopie und Strukturaufklärung OC03

SS 2015, Fr. 21. 8. 2015, 10-12 Uhr

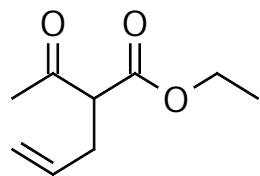
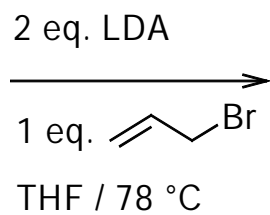
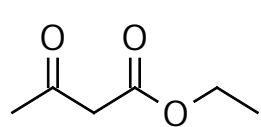
Bitte schreiben Sie auf jedes Blatt das Sie abgeben, Ihren Namen. Vergessen Sie bitte auch nicht Ihren Namen auf den Blättern mit den Spektren, falls Sie etwas in die Spektren eintragen. Die Klausur umfasst 10 Blätter mit 3 Aufgaben. Erreichbare Punktzahl: 64. Bestanden mit 32.

Name:

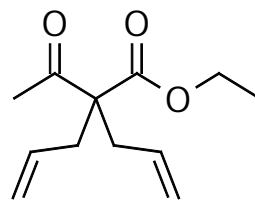
Matrikel-Nr.:

Viel Erfolg!

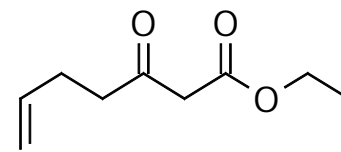
Ein Chemiker deprotoniert Acetessigsäureethylester mit zwei Äquivalenten LDA in THF bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Zu dieser Lösung gibt er ein Äquivalent Allylbromid und lässt die Reaktionsmischung auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmen. Bei dieser Temperatur wird mit 1N HCl gequench und mit Diethylether extrahiert. Der Etherextrakt wird getrocknet. Nach Abfiltrieren des Lösungsmittels wird einrotiert und das Rohprodukt chromatographisch gereinigt. Vom erhaltenen Produkt werden ein ^1H -NMR-Spektrum, ein ^{13}C -Spektrum und ein DEPT135-Spektrum aufgenommen. Das verwendete NMR-Gerät arbeitet mit einer ^1H -Frequenz von 400 MHz. Als mögliche Produkte kommen die Verbindungen A-I in Frage.



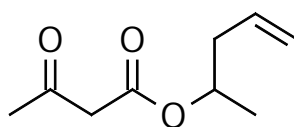
A



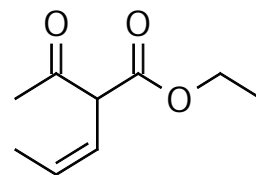
B



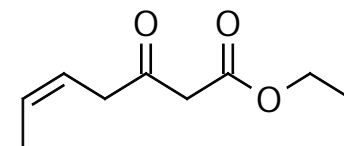
C



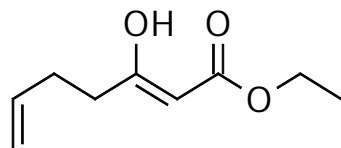
D



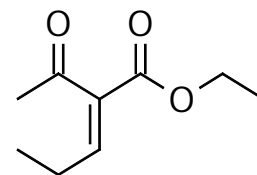
E



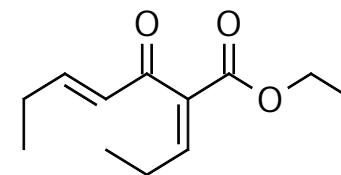
F



G



H



I

1) Welche Substanz ist entstanden? Falls Sie in den Spektren Mischungen von Substanzen erkennen, geben Sie alle an, die Sie erkannt haben. Begründen Sie kurz Ihre Auswahl anhand charakteristischer Daten aus den abgebildeten Spektren. (4 Punkte)

2) Interpretieren Sie komplett (Zuordnung, Inkrementrechnungen, Aufspaltungsmuster, Kopplungsbäume, Kopplungskonstanten usw.) das ^1H -Spektrum für die Struktur(en), für die Sie sich in Aufgabe 1 entschieden haben. Geben Sie Ihre Daten wie in experimentellen Arbeiten üblich (Publikationen, Doktorarbeiten usw.) an! (48 Punkte)

3) Interpretieren Sie komplett (Zuordnungen, Inkrementrechnungen usw.) ^{13}C - und DEPT135-Spektrum für die Struktur(en), für die Sie sich in Aufgabe 1 entschieden haben. Geben Sie Ihre Daten wie in experimentellen Arbeiten üblich an! (12 Punkte)

Hinweise: 1) Inkrementrechnungen sollten nachvollziehbar sein. Geben Sie an, welche Strukturelemente Sie zur Inkrementberechnung aus den Tabellen auswählen.

2) Wenn Sie bei der Interpretation der Spektren auf Widersprüche stoßen, dann sollten Sie evtl. noch mal über Ihren Strukturvorschlag in Aufgabe 1) nachdenken!

