

¹H-NMR-Spektroskopie

Skript zur organisch-chemischen Grundausbildung
im Rahmen des Bachelorstudiengangs Chemie
an der Freien Universität Berlin

WS 2007/08 / WS 2010/11

Dr. Thomas Lehmann
Freie Universität Berlin
Institut für Chemie und Biochemie
Takustr. 3
14195 Berlin

Dieses Skript ist im Rahmen des Urhebergesetzes geschützt. Jede kommerzielle Verwertung, insbesondere durch Vervielfältigung oder durch Einspeicherung in optische oder magnetische Datenträger bedarf der Zustimmung des Autors.

Kleines Vorwort:

Die in diesem Skript abgebildeten Spektren sind fast alle durch ein Spektrensimulationsprogramm erstellt worden. Ist deshalb alles nur ein Fake?

Die Wiedergabe echter Spektren hätte den Aufwand für die Erstellung dieses Skripts vervielfacht. Das betrifft nicht nur die in diesem Fall aufgetretenen Probleme der Verfügbarkeit von Chemikalien und Geräten, sondern auch den personellen Aufwand. Demgegenüber ist z.B. die Änderung der Betriebsfrequenz bei einem gegebenen Spektrum mit einem Simulationsprogramm die Sache eines Mausklicks. Moderne Simulationsprogramme kommen in der Darstellung echten Spektren sehr nahe – so nahe, dass die in diesem Skript beschriebenen Phänomene mit einem Simulationsprogramm bestens visualisiert werden konnten. Es geht überdies hier um das grundlegende Verständnis für die NMR-Spektroskopie und nicht darum, ob die berechneten Banden in Wirklichkeit ein kleines Quentchen weiter rechts oder links im Spektrum zu finden sind oder ob es in Wirklichkeit ein paar Bandenzipfelchen mehr oder weniger gibt. Ich hoffe, alle Leser können mit diesem Umstand leben.

Inhalt

1. Einleitung	4
2. Grundlagen	5
2.1. Spektroskopierbare Atomkerne	5
2.2. Verhalten des Wasserstoffkerns im Magnetfeld	6
3. Chemische Verschiebung	9
3.1. Einflüsse auf das Resonanzverhalten	9
3.2. Beschreibung der Resonanzsignale	12
4. Spin-Spin-Kopplung	16
4.1. Kopplungsmechanismus	16
4.2. Kopplung am Beispiel des Ethanolmoleküls	16
5. Das erste Spektrum – und gleich noch ein paar Besonderheiten	18
5.1. Das ¹ H-NMR-Spektrum von Ethanol	18
5.2. D ₂ O-Austausch	19
6. Vereinfachungen und Zahlen zum Auswendiglernen	21
6.1. Systematisierung der Spin-Spin-Kopplung	21
6.2. Werte für Kopplungskonstanten	21
6.3. Werte für chemische Verschiebungen	24
7. Auswerten von Signalen	26
7.1. Bestimmung der Kopplungskonstanten	26
7.2. Integrale	28
7.3. Dacheffekt: Vereinfachung oder Ankündigung schwieriger Probleme?	30
8. Komplexere Signale	34
8.1. Kopplungen mit verschiedenen anderen Wasserstoffatomen	34
8.2. Diastereotope Kerne	39
8.3. Spektren höherer Ordnung	41
9. Spektrenaufnahme	42
9.1. Probenvorbereitung	42
9.2. Betriebsfrequenz des Spektrometers	43
9.3. Aufnahmetechnik moderner NMR-Spektrometer	46
9.4. Artefakte	48
10. Wie geht es weiter?	48

1. Einleitung

Die NMR-Spektroskopie zählt zu den wichtigsten Methoden der Strukturaufklärung organischer Moleküle. Abb. 1 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von 2-Butyrylbernsteinsäuredieethylester.

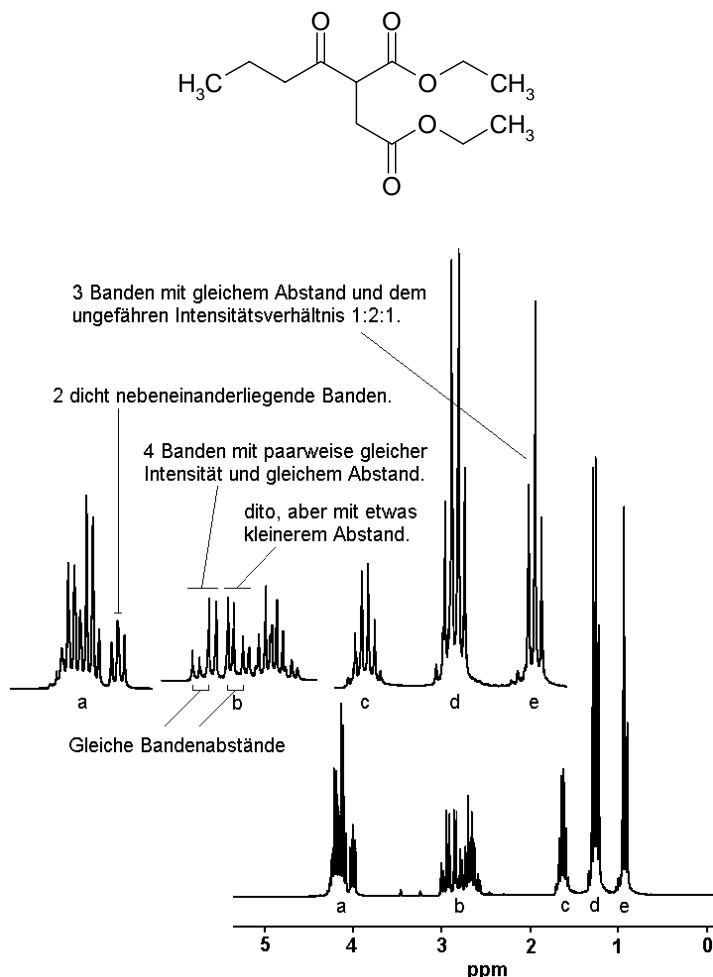


Abb. 1: ^1H -NMR-Spektrum von 2-Butyrylbernsteinsäuredieethylester

, ^1H ' bedeutet, dass hier Wasserstoffkerne spektroskopiert werden. Die NMR-Spektroskopie liefert dabei Banden, deren Lage Aufschluss über die chemische Umgebung der zugehörigen Wasserstoffatome gibt. Zusätzlich wird eine Feinaufspaltung der Banden beobachtet, die wiederum anzeigt, wie viele andere Wasserstoffkerne sich in der Umgebung der betreffenden Sorte Wasserstoffatome befinden. Beachten Sie bei der Betrachtung der Abb. 1 bitte die folgenden Dinge:

- Das Spektrum hat eine extrem hohe Informationsdichte, die dazu nötigt, die Signale des Spektrums noch einmal gesondert aufgespreizt darzustellen, um den Detailreichtum des Spektrums sichtbar zu machen. In der Abbildung sehen Sie unten das komplette Spektrum und darüber gespreizt und mit Buchstaben identifiziert die einzelnen Signalgruppen.
- Alle Facetten dieses Detailreichtums bedürfen beim NMR-Spektrum einer Deutung. Während Sie beispielsweise in einem IR-Spektrum gewissen Banden das Etikett ‚Gerüstschwingung‘ zuweisen und diesen keine weitere Beachtung schenken und ebenso mit vielen Peaks in einem Massenspektrum verfahren, ist ein NMR-Spektrum erst dann

lückenlos interpretiert, wenn **alle** vorhandenen Banden hinsichtlich ihrer Lage, ihrer Intensitäten und hinsichtlich ihres Abstandes zueinander ausgewertet wurden. In der Abbildung ist exemplarisch auf einige dieser Feinheiten verwiesen.

Das Lernziel dieses Skripts ist, dass Sie das Spektrum der Abb. 1 „verstehen“. Die dazu gehörenden theoretischen Grundlagen werden nur in der minimal erforderlichen Menge beschrieben, (Was hier also zur Beschreibung übrig bleibt, nennt man „empirische Spektroskopie“) Es wird dabei ausschließlich die ^1H -NMR-Spektroskopie behandelt. Alle weiteren Methoden der NMR-Spektroskopie müssen den gängigen Lehrbüchern entnommen werden.

2. Grundlagen

2.1. Spektroskopierbare Atomkerne

„NMR“ bedeutet: Nuclear Magnetic Resonance. Nach klassischer Betrachtungsweise stellt man sich vor, dass durch eine Eigenrotation (= Kernspin) des Atomkerns ein kernmagnetisches Moment verursacht wird. Der Kernspin ist gequantelt. Die Quantenzahl I kann ganzzahlige oder halbzahlige Werte von 0 bis 6 annehmen (0; 1/2; 1; 3/2; 2; 6) Der entsprechende Drehimpuls P verursacht ein magnetisches Moment μ . Beide Größen sind zueinander proportional, der Proportionalitätsfaktor ist das gyromagnetische Verhältnis γ .

$$\mu = \gamma P$$

Tabelle 1 zeigt entsprechende Daten für einige wenige Atomkerne. Ein Atomkern lässt sich umso leichter spektroskopieren,

- je höher die natürliche Häufigkeit ist und
 - je höher das gyromagnetische Verhältnis ist.
- (Wenn also der Eigendrehimpuls ein möglichst hohes magnetisches Moment liefert.)

Kern	Spin	Natürliche Häufigkeit	Gyromagnetisches Verhältnis
^1H	1/2	99,98	26,7519
^2H (D)	1	0,016	4,1066
^{12}C	0	-	-
^{13}C	1/2	1,108	6,7283
^{16}O	-	99,96	-
^{17}O	5/2	0,037	- 3,6279

Tabelle 1: NMR-relevante Daten einiger Atomkerne

Die Tabelle zeigt, dass beide Bedingungen für das natürliche Wasserstoffisotop ^1H in idealer Weise erfüllt sind, so dass es im nachhinein kein Wunder ist, dass dieser Kern als erster der NMR-Spektroskopie zugänglich war. Das häufigste Kohlenstoffisotop ^{12}C sowie das häufigste Sauerstoffisotop ^{16}O haben leider gar keinen Kernspin und sind deshalb nicht spektroskopierbar. Diese für die Strukturaufklärung organischer Moleküle wichtigen Atomkerne fielen deshalb zunächst einmal aus, aber mit modernen NMR-Spektrometern konnte eine bedeutende Empfindlichkeitssteigerung erzielt werden, so dass heutzutage auch Isotope minderer Häufigkeit und Empfindlichkeit spektroskopiert werden können. So ist die ^{13}C -NMR-Spektroskopie inzwischen ein Routineverfahren zur Strukturaufklärung organischer

Moleküle und wer will, findet heutzutage Wege, „das ganze Periodensystem“ zu spektroskopieren, weil es von den meisten Elementen Isotope mit einem Kernspin gibt. Jede einzelne Atomkernsorte hat ihre eigenen Messbedingungen – die Spektren gängiger Atomkerne überlappen also nicht. Wenn man z.B. ^1H -NMR-Spektroskopie betreibt, sieht man tatsächlich nur das Absorptionsverhalten von ^1H -Kernen und nichts anderes.

2.2. Verhalten des Wasserstoffkerns im Magnetfeld

Kerne mit der Spinquantenzahl $1/2$ wie zum Beispiel ^{13}C und vor allem ^1H haben in einem statischen Magnetfeld nur zwei Einstellungsmöglichkeiten: Vereinfacht ausgedrückt ist der Spin entweder parallel oder antiparallel zum Magnetfeld ausgerichtet. Genau genommen präzediert das magnetische Moment auf 2 möglichen Kegeloberflächen (Abb. 2).

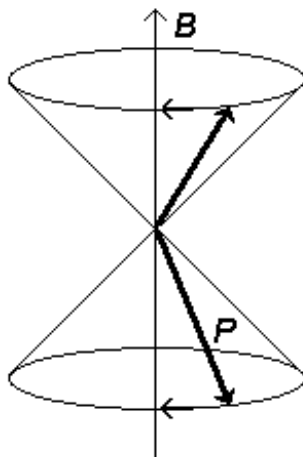


Abb. 2: Die beiden möglichen Zustände des Drehimpuls P eines ^1H -Kerns im Magnetfeld B .

Für die weiteren Betrachtungen reicht hier aber die vereinfachte Betrachtung „Spin parallel“ oder „Spin antiparallel“.

Der Energieunterschied der beiden Zustände ist proportional zur magnetische Flussdichte (vulgär: Zum Magnetfeld) (Abb. 3). Je stärker also das Feld, umso größer also die zum Umklappen benötigte Energie:

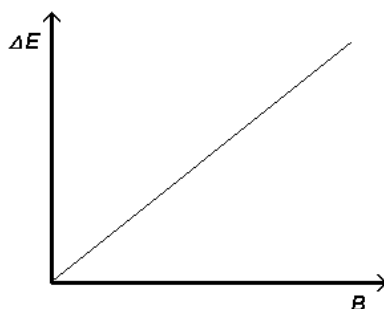


Abb. 3: Energieunterschied der beiden Zustände in Abhängigkeit von der magnetischen Flussdichte B

Die Gleichgewichtsverteilung der Besetzungszahlen für die beiden Zustände wird durch die Boltzmann-Verteilung beschrieben:

$$\frac{N_{\downarrow}}{N_{\uparrow}} = e^{-\Delta E / kT}$$

N_{\downarrow} = energiereichere antiparallele Ausrichtung
 N_{\uparrow} = energieärmere parallele Ausrichtung
 ΔE = Energiedifferenz beider Zustände
 k = Boltzmannkonstante
 T = absolute Temperatur

Die Energiedifferenz beträgt bei NMR-Spektrometern moderner Bauart bei ^1H -Kernen etwa 100 mJ/mol. Das ist so wenig, dass die beiden Zustände unter Normalbedingungen fast gleich stark besetzt sind. Der Überschuss im energieärmeren Zustand liegt gerade mal im ppm-Bereich (ppm = parts per million).¹

Mit den bisher gewonnenen Erkenntnissen wäre ein einfaches NMR-Spektrometer wie folgt aufzubauen (Abb. 4):

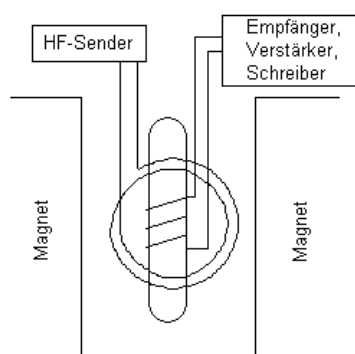


Abb. 4: Prinzipieller Aufbau eines NMR-Spektrometers

Man steckt die zu untersuchende Probe in ein Magnetfeld und strahlt die zum Umklappen der Spins benötigte Energie ein. Eine Empfängerspule registriert das Absorptionsverhalten und leitet dieses Signal an Empfänger, Verstärker und Schreiber weiter. Die benötigte Anregungsenergie ist nach Abb. 3 vom Magnetfeld abhängig. Es ist üblich, wegen

$$E = h\nu$$

Die eingestrahlte Energie als Frequenz anzugeben. Die ersten NMR-Spektrometer haben mit einer Frequenz von 60 MHz gearbeitet. Das liegt im Bereich von Radiowellen². Moderne NMR-Spektrometer arbeiten mit bis zu 10-fach höherer Frequenz und haben damit schon den Bereich der Fernsehwellen erobert³.

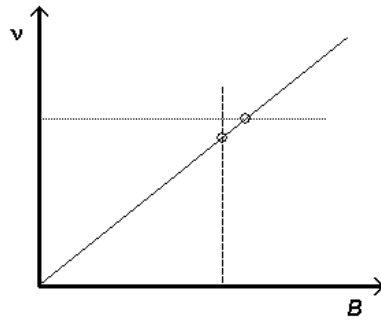
Schaut man sich noch einmal die Abb. 3 an, so könnte man sich das NMR-Experiment wie folgt vorstellen: Man verschiebt entweder bei „irgendeinem“ konstanten Magnetfeld die Frequenz oder variiert bei „irgendeiner“ konstanten eingestrahlten Frequenz die magnetische Flussdichte, bis es zur Resonanz der H-Atome kommt⁴:

¹ Beachten Sie, dass ΔE mit zunehmender Magnetflussdichte größer wird, was nach der Boltzmannverteilung mit einer geringeren Population des energiereicheren Zustandes verbunden ist. Je höher der Unterschied in den Besetzungszahlen ist, umso besser absorbieren die Kerne, umso besser lassen sie sich also spektroskopieren. Sie lernen bereits hier einen der Gründe kennen, warum man danach trachtet, NMR-Spektrometer mit immer höherer magnetischer Flussdichte zu bauen: Dies steigert die Empfindlichkeit

² Der „FM-Bereich“ Ihres Radios reicht von 88 bis 108 MHz.

³ Fernsehwellen des UHF-Bereichs liegen zwischen 111 und 862 MHz.

⁴ Sie werden im Kap. 9.3 lesen, dass diese Art der Messung von NMR-Spektren historisch ist und die Spektren heutzutage auf gänzlich andere Weise erhalten werden. Dennoch ist es für Sie im Augenblick leichter, es sich tatsächlich so vorzustellen, als würden NMR-Spektren auf die beschriebene Weise erhalten.



**Abb. 5: punktierte Linie: Das Magnetfeld wird variiert
gestrichelte Linie: Die eingestrahlte Frequenz wird variiert.
An den markierten Punkten kommt es zur Resonanz.**

Zu erwarten wäre dann ein Absorptionsspektrum wie folgt (Abb. 6):

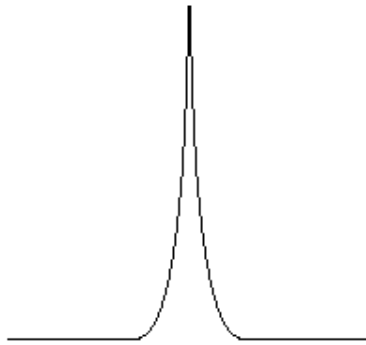


Abb. 6: Hypothetisches einfaches NMR-Spektrum

Das wäre uninteressant!

Die Bedeutung der NMR-Spektroskopie rührt daher, dass die Resonanzbedingungen für einzelne Wasserstoffkerne in Wirklichkeit unterschiedlich sind. Bei einem nochmaligen Rückblick auf Abb. 3 wäre also das Absorptionsverhalten eines realen Moleküls durch je eine Gerade für alle voneinander verschiedenen Wasserstoffkerne zu beschreiben (Abb. 7):

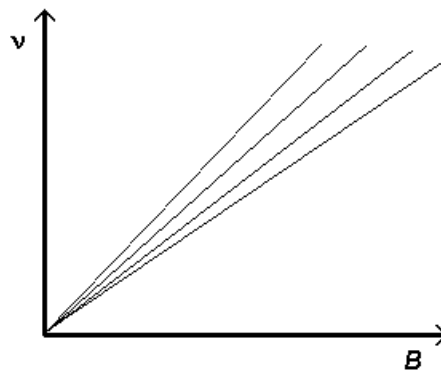


Abb. 7: Resonanzverhalten für ein Molekül mit verschiedenen Wasserstoffatomen

Im folgenden ist also die Frage zu stellen, welche Effekte das Absorptionsverhalten beeinflussen.

3. Chemische Verschiebung

3.1. Einflüsse auf das Resonanzverhalten

Grund für das unterschiedliche Verhalten der Wasserstoffkerne ist der Umstand, dass die Kerne von Elektronenhüllen umgeben sind, die den Kern vom äußeren Magnetfeld abschirmen. Man geht davon aus, dass der Grund für diese Abschirmung darin zu suchen ist, dass das angelegte Magnetfeld einen Elektronenstrom induziert, der wiederum ein Gegenfeld aufbaut. Das am Ort des Kerns vorhandene Magnetfeld ist also stets kleiner als das makroskopisch angelegte. Für das Resonanzverhalten kommt es also entscheidend darauf an, wie die Wasserstoffkerne gebunden sind. Folgende Phänomene können unterschieden werden:

Induktiver Effekt:

In dem folgenden Molekülausschnitt ist das Wasserstoffatom an ein Kohlenstoffatom gebunden, welches seinerseits mit einem Siliziumatom verbunden ist (Abb. 8):

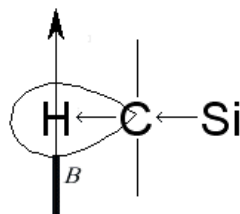


Abb. 8: der +I-Effekt des Si-Atoms erhöht die Elektronendichte am Wasserstoffkern

Silizium ist elektropositiver als Kohlenstoff, hat also gegenüber dem C-Atom einen +I-Effekt, die Bindung ist also in Richtung Kohlenstoffatom polarisiert. Die höhere Elektronendichte am Kohlenstoffatom macht sich auch am Wasserstoffatomkern bemerkbar, welcher also von einer dichteren Elektronenhülle umgeben und also stärker abgeschirmt ist.

Resultat: Durch die **hohe Abschirmung** wird das außen anliegende Feld geschwächt. Man braucht zur Kompensation dieses Verlusts ein entsprechend **hohes** Feld, um den Kern zur Resonanz zu bringen.

Im folgenden Beispiel sind die Verhältnisse genau umgekehrt: Das ziehende Chloratom (-I-Effekt) erniedrigt auch die Elektronendichte am Wasserstoffkern (Abb. 9):

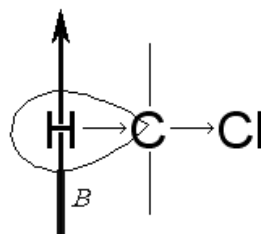


Abb. 9: der -I-Effekt des Cl-Atoms erniedrigt die Elektronendichte am Wasserstoffkern

Resultat: Durch die **geringe Abschirmung** wird das außen anliegende Feld weniger stark geschwächt. Man braucht nur ein entsprechend **niedriges** Feld, um den Kern zur Resonanz zu bringen.

Mesomerer Effekt

Die in Abb. 10 wiedergegebenen mesomeren Grenzformeln eines Enamins macht deutlich, dass das β -C-Atom eine hohe Elektronendichte hat:

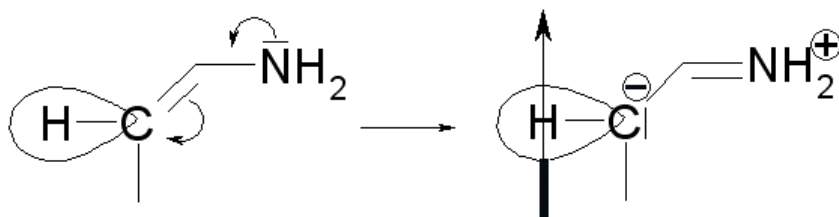


Abb. 10: Erhöhung der Abschirmung am Beispiel des +M-Effekts im Enamin

Der Effekt ist wieder der gleiche: Der an dieses C-Atom gebundene Wasserstoffkern erfährt eine **höhere** Abschirmung und benötigt deshalb zur Resonanz ein **höheres Feld**.

Der umgekehrte Effekt tritt auf, wenn es sich um einen $-M$ -Substituenten wie in der nachfolgenden α,β -ungesättigten Carbonylverbindung handelt (Abb. 11):

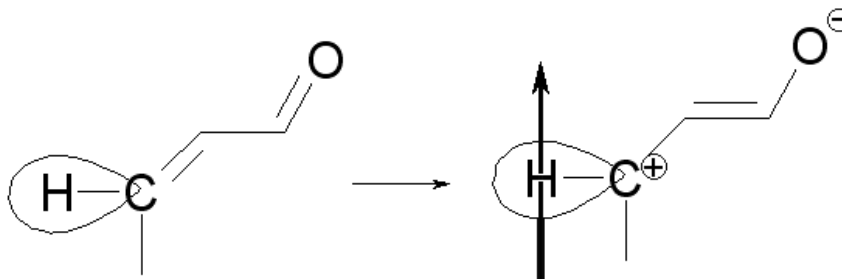


Abb. 11: Erniedrigung der Abschirmung am β -C-Atom eine α,β -ungesättigten Carbonylverbindung

Der an das β -C-Atom gebundene Wasserstoffatomkern erfährt eine **niedrigere** Abschirmung und benötigt deshalb zur Resonanz ein **niedrigeres Feld**.

Anisotropie

Am Beginn dieses Kapitels ist als Ursache für die Abschirmung der Kerne die induzierte Magnetisierung der Elektronenhülle beschrieben worden. In der Regel ist diese je nach Raumrichtung unterschiedlich ausgeprägt. Wichtig ist die Anisotropie der Doppelbindung, die man phänomenologisch durch einen Doppelkegel beschreiben kann, wobei es innerhalb der Kegel zu einer Tieffeldverschiebung kommt, wohingegen die Abschirmung außerhalb der Kegel höher ist (Abb. 12):

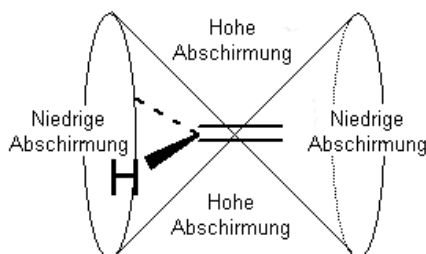


Abb. 12: Anisotropie der Doppelbindung

Olefinische Wasserstoffkerne und insbesondere aldehydische Wasserstoffkerne liegen innerhalb der Kegel und haben also Resonanz bei besonders tiefem Feld.

Ringstromeffekt

Aromatische Wasserstoffatome ergeben ein Signal bei tiefem Feld. Ursache ist der Ringstromeffekt, der ebenfalls ein Anisotropieeffekt ist. Nach klassischer Betrachtungsweise können Sie sich z.B. einen Benzolkern als kurzgeschlossene Spule vorstellen, in der beim Anlegen eines Magnetfeldes ein Strom induziert wird. Wie auch jeder makroskopische stromdurchflossene Leiter induziert auch dieser Ringstrom wiederum ein rotationssymmetrisches Magnetfeld (Abb. 13):

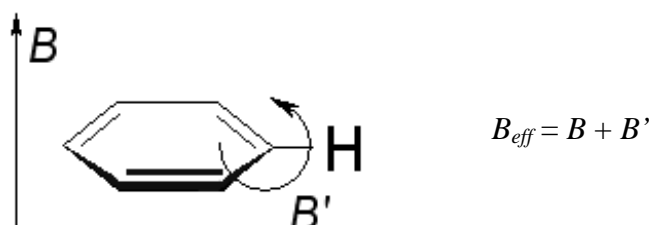


Abb. 13: Ringstromeffekt

Dieses Feld verstärkt am Ort der aromatischen Wasserstoffkerne das außen angelegte Feld B um das zusätzlich induzierte Sekundärfeld B' . Zur Resonanz reicht also eine niedrigere Feldstärke.

Wie Abb. 13 zeigt, ist das induzierte Feld innerhalb des aromatischen Kerns entgegen dem äußeren Feld gerichtet. Es verwundert also nicht, dass beim ebenfalls aromatischen [18]-Annulen (Abb. 14) nur die äußeren Wasserstoffkerne ihre Resonanz bei niedriger, die innen liegenden jedoch im Gegenteil bei hoher Feldstärke haben.

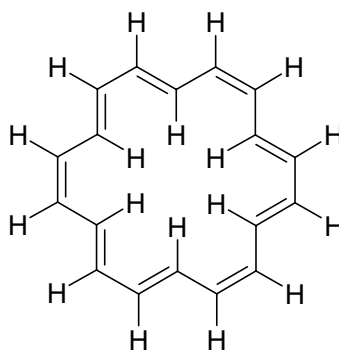


Abb. 14: [18]-Annulen

Ladungen

Nach den bisher diskutierten Effekten ist einleuchtend, dass auch permanente Ladungen einen Effekt auf die zur Resonanz notwendige Feldstärke haben und also z.B. für das Cyclopentadienylanion eine höhere notwendige Resonanzfeldstärke zu erwarten ist als für das Tropyliumkation (Abb. 15):



Abb. 15: Beispiele für geladene Moleküle

Zur Beschreibung der Effekte werden die folgenden Begrifflichkeiten verwendet:

- Abschirmung** Eine durch die beschriebenen Effekte dichtere Elektronenhülle schirmt die Atomkerne stärker vom Magnetfeld ab. Zur Resonanz dieser Kerne muss diese Abschirmung kompensiert werden. Es ist also ein hohes Feld notwendig.
- Entschirmung** Die Elektronenhülle ist weniger dicht, die Abschirmung also weniger stark. Es reicht also ein niedrigeres Feld.

3.2. Beschreibung der Resonanzsignale

Alle beschriebenen Effekte ändern das Resonanzverhalten nur in einem ganz winzigen Umfang, nämlich im ppm-Bereich! Die in Abb. 7 eingezeichneten Linien müssten also in Wirklichkeit so eng beieinander liegen, dass Sie sie auf dem Papier nur noch als einzige Linie wahrnehmen würden. Moderne Spektrometer haben eine Auflösung im ppb-Bereich⁵. Das bedeutet einen enormen Aufwand für das NMR-Experiment, weil für die Messung an jedem Ort der gesamten Probe die Resonanzbedingungen (Magnetfeld und Frequenz) exakt – bei ppb-Bedingungen also auf 9 Stellen genau konstant sein und bleiben müssen! Es gibt kaum eine andere Anwendung, bei der eine derartige Genauigkeit notwendig ist! Es ist so, als würden Sie versuchen, den Abstand der inneruniversitären Gebäude zueinander mit Mikrometergenauigkeit zu bestimmen⁶. Daraus folgt:

- Ein auswertbares NMR-Spektrum erhält man nur, wenn die zu vermessene Probe absolut homogen, also frei von ungelösten Rückständen, Filterpapierschnipseln usw. ist.
- Es ist vollkommen unpraktikabel, das Resonanzverhalten eines Wasserstoffatoms durch ein Wertepaar aus zwei 9-stelligen Zahlen zu beschreiben.

Zur Lösung des letztgenannten Problems verwendet man Tetramethylsilan (TMS) als Standard, auf dessen Resonanzverhalten man alle übrigen Signale bezieht (Abb. 16).

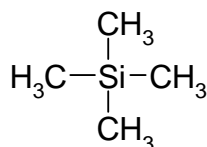


Abb. 16: Tetramethylsilan

TMS als Standard bietet folgende Vorteile:

- Wie in Kapitel 3.1 gerade auch am Beispiel der C-Si-Bindung diskutiert ist das Resonanzsignal der Methylgruppen des TMS bei hohem Feld zu erwarten – sogar bei so hohem Feld, dass nur in wenigen Ausnahmefällen Resonanzen bei noch höherem Feld zu erwarten sind. Das TMS-Signal befindet sich also fast immer am Hochfeldrand des Spektrums und überlagert sich nicht mit anderen Signalen.

⁵ ppb = parts per billion

⁶ Sie würden dabei im übrigen feststellen, dass der Abstand der inneruniversitären Gebäude keineswegs mit dieser Genauigkeit konstant ist, sondern die Gebäude durch Wind, vorbeifahrende Autos usw. sich wie Grashalme bewegen.

- Tetramethylsilan ist leicht flüchtig – kann also aus einer vermessenen Probe leicht wieder entfernt werden, wenn die Probe anschließend weiter verarbeitet werden soll⁷.

Die Beschreibung der Lage der Resonanzsignale kann man sich nun wie folgt vorstellen:

- Man sucht im erhaltenen Spektrum das Signal, was bei der höchsten Feldstärke erscheint. Dies ist das TMS-Signal. Dann ermittelt man, um welchen relativen Anteil⁸ man das Feld erniedrigen muss, um die Signale der gemessenen Probe zu erhalten.

Deutlicher wird das vielleicht an einem konkreten Beispiel. Nehmen wir an, es sollte ein ¹H-NMR-Spektrum von Ethanol aufgenommen werden. Wir geben also das Ethanol zusammen mit TMS in das Spektrometer. Aufgrund der Betrachtungen in Kapitel 3.1 hätten wir folgende Erwartungen an das Spektrum (Abb. 17):

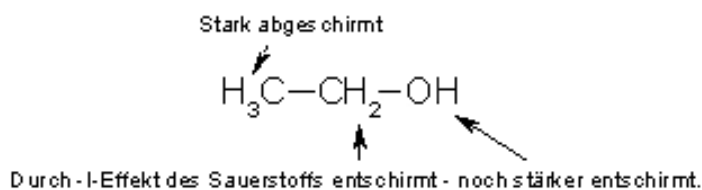


Abb. 17: Erwartetes Resonanzverhalten von Ethanol

Die 3 Wasserstoffe der Methylgruppe sollten sich im Magnetfeld gleich verhalten – ebenso wie die beiden Wasserstoffe der Methylengruppe. Insgesamt würden wir also ein Spektrum aus 4 Signalen erwarten, von denen drei dem Ethanol und eines dem TMS zuzuordnen ist, dessen Methylgruppen alle äquivalent sind.

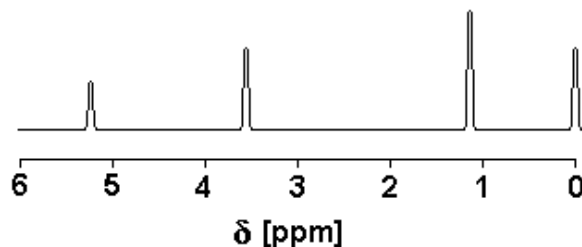


Abb. 18: Erwartetes Spektrum für Ethanol

Das Signal bei höchstem Feld würden wir dem TMS zuordnen und dann schauen wir nach, um wie viel wir das Feld erniedrigen müssten, um statt des TMS die als nächstes erwartete Methylgruppe zu sehen: Ganze 1,1 ppm! Nach insgesamt etwa 3,5 ppm Felderniedrigung haben wir die Methylengruppe zur Resonanz gebracht und schließlich nach insgesamt 5 ppm den Hydroxylwasserstoff. Was haben wir mit dem TMS als Standard gewonnen?

- Es ist nicht mehr notwendig, die Resonanzbedingungen auf 9 Stellen genau zu kennen, sondern nur noch, sie auf 9 Stellen genau konstant zu halten. Ob nun z.B. das TMS Signal bei einem 250MHz-Spektrometer bei genau 250.000.000 Hz und 5,87000000

⁷ Das ist ein historischer Vorteil. Sie werden in Kap. 9.3 noch sehen, dass man heutzutage die Messwerte auf TMS als Standard beziehen kann ohne überhaupt TMS zur Probe hinzufügen zu müssen.

⁸ Man wäre ja umgangssprachlich geneigt zu sagen: „Um welchen **prozentualen** Anteil muss das Feld erniedrigt werden.“ – aber wir hatten gerade festgestellt, dass die beobachteten Effekte erheblich zu klein sind, um das Geschehen in Prozenten ausdrücken zu können.

Tesla⁹ oder bei 250.001.00 Hz und 5,87002358 Tesla gemessen wird, ist vollkommen unerheblich – der relative Anteil, um den das Feld verändert werden muss, um die anderen Signale zu erhalten bleibt immer gleich.

- Die notwendige relative Änderung bleibt auch dann gleich, wenn sich die Resonanzbedingungen massiv unterscheiden, also wenn die Substanz an unterschiedlichen Gerätetypen, beispielsweise einmal an einem 250-MHz-Gerät, das andere mal an einem 500-MHz-Gerät gemessen wird.

Um das zu verstehen, betrachten wir noch einmal das in Abb. 7 dargestellte Resonanzverhalten eines Moleküls, nunmehr aber bei 2 konkreten Betriebsfrequenzen (Abb. 19):

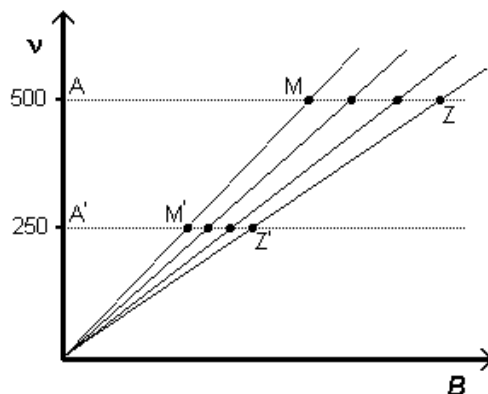


Abb. 19: Resonanzverhalten bei verschiedenen Betriebsfrequenzen

Die Punkte kennzeichnen Resonanzbedingungen. Im Spektrum wäre an jedem Punkt eine Bande zu erwarten

Machen Sie sich klar, dass z.B. vom Punkt Z ausgehend, das Feld um den gleichen relativen Betrag erniedrigt werden muss, um den Punkt M zu erhalten, als wenn man von Punkt Z' den Punkt M' erreichen will¹⁰. Es gilt also

$$\frac{ZM}{ZA} = \frac{Z'M'}{Z'A'}$$

Wenn also die Punkte Z und Z' die Resonanzbedingungen für das TMS beschreiben, würden die Besitzer des 500-MHz-Spektrometers und des 250-MHz-Spektrometers beide für alle anderen Signale die gleichen relativen Verschiebungswerte erhalten und können also untereinander kommunizieren!

Da sich diese relative Angabe somit als sinnvoll erwiesen hat, geben wir ihr jetzt einen Namen und nennen sie **chemische Verschiebung** und beschreiben diese mit der **δ-Skala**, wie in Abb. 18 ersichtlich. Wie Sie der Abb. 18 entnehmen können, steigen die Werte auf dieser Skala etwas gewöhnungsbedürftig von rechts nach links an. Kleine Zahlen bedeuten also hohes Feld und große Zahlen tiefes Feld¹¹. Der Wertebereich für die chemische Verschiebung beträgt im ¹H-Spektrum in den meisten Fällen 0 – 10 ppm. Es gibt einige wenige Wasserstoffatome, die um bis zu 5 ppm neben diesem Bereich liegen können.

⁹ Tesla ist eine Maßeinheit für die magnetische Flussdichte. Beachten Sie, dass NMR-Spektrometer üblicherweise durch die eingestrahlte Frequenz charakterisiert werden und nicht durch die erzeugte magnetische Flussdichte. Man spricht also z.B. von einem 250-MHz-Gerät.

¹⁰ Der Beweis gelingt unter Anwendung der Strahlensätze

¹¹ Seien Sie versichert, dass Ihre Verwirrung hierüber nicht lange anhalten wird.

Wir haben bisher die Resonanzbedingungen für die einzelnen Wasserstoffatome immer nur durch Feldveränderungen realisieren wollen, aber man kann auch umgekehrt die Feldstärke konstant lassen und stattdessen die Anregungsfrequenz variieren. Wir sehen uns dies in Abb. 20 an:

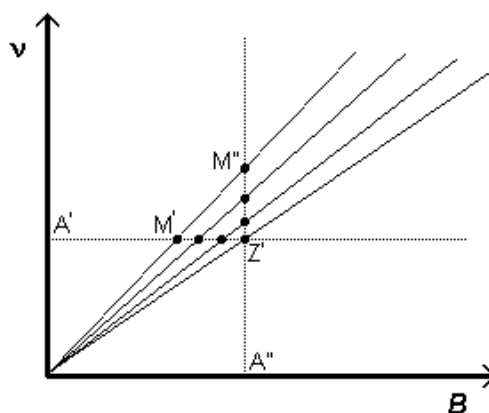


Abb. 20: Resonanz wahlweise durch Variation der Feldstärke oder der Frequenz

Der Punkt Z' möge wiederum das Resonanzverhalten des TMS beschreiben. Wir können nun wahlweise das Feld erniedrigen oder die Frequenz erhöhen, um die anderen Wasserstoffkerne zur Resonanz zu bringen. Auf den ersten Blick scheint allerdings die Abb. 20 nahe zu legen, dass bei einer Variation der Messfrequenz andere Verschiebungswerte zu erwarten wären. „Irgendwie“ stehen die die Resonanz beschreibenden Punkte nicht im gleichen Verhältnis zueinander und es gilt z.B.:

$$\frac{Z'M'}{Z'A'} \neq \frac{Z'M''}{Z'A''}$$

Bedenken Sie dazu, dass die Geraden in Abb. 20 in Wirklichkeit sehr dicht beieinander liegen, was nichts anderes bedeutet, als dass sie fast parallel zueinander verlaufen. Wenn Sie sie näherungsweise als parallel verlaufend betrachten, ist die Verhältnisgleichheit wieder gegeben und es gilt:

$$\frac{Z'M'}{Z'A'} = \frac{Z'M''}{Z'A''}$$

Tatsächlich wurden in früheren NMR-Spektrometern beide Messverfahren praktiziert.¹²

Für Sie als Nutzer eines NMR-Spektrums heißt das:

- Egal, ob durch Magnetfeld- oder Frequenzvariation erhalten: Beide Spektren sehen gleich aus.
- Sie können zur Erklärung irgendwelcher Phänomene auch im nachhinein so tun, als wäre das Spektrum beliebig in einem der beiden Modi aufgenommen. Wir hatten schon festgestellt, dass bei konstanter Frequenz das Magnetfeld auf der δ -Skala nach links abnimmt. Machen Sie sich anhand der Abb. 20 klar, dass bei konstantem Magnetfeld und Variation der Frequenz diese auf dem Weg nach links zunimmt!

¹² Wir werden in Kap. 9.3 sehen, dass heutzutage NMR-Spektren mit einer ganz anderen Technik, nämlich mit dem Pulsverfahren aufgenommen werden.

- Sie machen keinen wahrnehmbaren Fehler, wenn Sie einer beliebigen Stelle des Spektrums exakt die vom Hersteller angegebene Betriebsfrequenz zuordnen und z.B. von dort ausgehend Abstände zu anderen Stellen im Spektrum in Herz berechnen, indem Sie den entsprechenden relativen Anteil, um den dazu – in diesem Fall die Frequenz geändert werden muss aus der δ -Skala ablesen und mit der Betriebsfrequenz multiplizieren.

Sie haben bis hierher viel Theorie gelesen und immer noch kein Spektrum gesehen. Die chemischen Verschiebungen für das Ethanolmolekül waren in Abb. 18 schon richtig wiedergegeben aber es gibt noch einen weiteren Effekt, der einen Einfluss auf das Spektrum hat: Da die Wasserstoffkerne einen Spin, also ein magnetisches Moment haben, beeinflussen sie sich auch gegenseitig!

4. Spin-Spin-Kopplung

4.1. Kopplungsmechanismus

Spin-Spin-Kopplungen wirken nicht über den Raum sondern über die Bindungen: Der Kernspin löst einen entgegengesetzt gerichteten Spin der ihn umgebenden Elektronen aus. Sofern diese Elektronen Bindungen eingehen, muss das an der Bindung beteiligte Elektron des Nachbaratoms bekanntlich wiederum einen gegenteiligen Spin haben. Die Information über den Spinzustand des betrachteten Kerns wird also über das Molekül unter fortwährender Umkehr weitergereicht und es ist eine Frage der beteiligten Elektronen und Bindungen, ob diese Information am benachbarten Kern, der diesen Spin „sieht“, gleichsinnig oder gegenläufig „ankommt“. Was wir im folgenden gleich „Kopplung“ nennen und mit einer „Kopplungskonstante“ beschreiben werden, kann also ein positives oder negatives Vorzeichen haben. Glücklicherweise spielt das Vorzeichen bei den hier betrachteten Spektren sog. „1. Ordnung“ keine Rolle¹³, weshalb wir im folgenden das Vorzeichen unberücksichtigt lassen können und uns nur mit den absoluten Beträgen der Kopplungskonstanten auseinandersetzen müssen.

4.2. Kopplung am Beispiel des Ethanolmoleküls

Wir wenden uns wieder dem Ethanolmolekül zu. Die drei Wasserstoffatome der Methylgruppe sind chemisch äquivalent. Für sie gelten also gleiche Resonanzbedingungen. Es sei so, dass das NMR-Spektrometer gerade so eingestellt ist, dass für diese Wasserstoffatome die Resonanzbedingungen vorliegen. Für die benachbarte Methylengruppe gibt es in diesem Augenblick also keine Resonanz und die beiden Wasserstoffatomkerne tun genau das, was wir schon in Kap. 2.2 festgestellt hatten: Sie richten ihren Spin mit (fast) gleich großer Wahrscheinlichkeit entweder parallel oder antiparallel zum Feld aus (Abb. 21).

¹³ In Kap. 8.3 werden Sie etwas über Spektren höherer Ordnung nachlesen können.

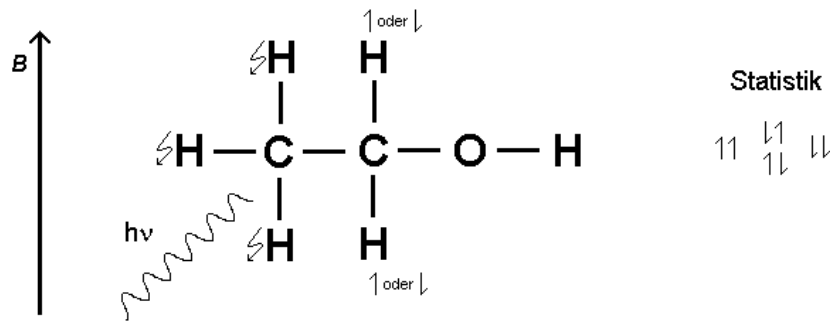


Abb. 21: Kopplung für die Methylgruppe des Ethanols

Für die drei Wasserstoffkerne der Methylgruppe stellt sich die Situation nun so dar, dass sie nicht nur das außen angelegte Feld „sehen“ sondern auch die durch die Wasserstoffkerne der benachbarten Methylengruppe induzierten Zusatzfelder. Stehen diese beide parallel zum äußeren Feld und verstärken sie dieses also, so muss dieses für die Resonanzbedingung etwas zurückgeregelt werden. Steht hingegen gerade ein Spin parallel und ein Spin antiparallel, so ist der Gesamteffekt null und für die Resonanz wird das Feld benötigt, was auch ganz ohne benachbarte Kerne notwendig gewesen wäre. Dieser Zustand ist doppelt so häufig wie der zuerst genannte, denn jeder der beiden Kerne kann den Spin sowohl parallel wie antiparallel ausgerichtet haben. Sind beide Spins der Methylenwasserstoffkerne antiparallel ausgerichtet, muss zur Kompensation das äußere Feld etwas verstärkt werden.

In der in das NMR-Spektrometer hineingestellten Probe gibt es nun Ethanolmoleküle mit allen drei Zuständen der Methylengruppe mit der in Abb. 21 eingezeichneten Statistik: Zu einem beliebigen Zeitpunkt t absorbieren also 25 % der vorhandenen Methylgruppen bei etwas niedrigem Feld, 50 % bei „normalem“ und die restlichen 25 % bei etwas höherem Feld. Statt einem einzigen Signal bekommen wir also gleich 3!

Bevor wir das Spektrum endlich in Augenschein nehmen, betrachten wir erst noch die Situation für die Methylengruppe. Wir verschieben jetzt also unsere Feldstärke so, dass es zur Resonanz für die Methylenwasserstoffkerne kommt.

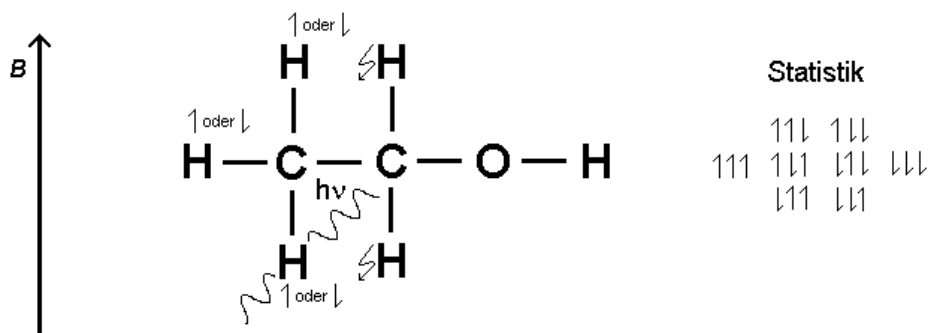


Abb. 22: Kopplung für die Methylengruppe des Ethanols

Gemäß der Abb. 22 haben wir für die Spinzustände der benachbarten Methylgruppe folgende Fälle zu unterscheiden:

- Alle 3 Kerne haben Ihren Spin parallel zum äußeren Feld
- Nur 2 Kerne haben den Spin parallel zum äußeren Feld, ein Kern hat den Spin antiparallel. Das kann jeder der drei Kerne sein, weshalb diese Möglichkeit dreifach entartet ist.

- Es gibt nur einen Kern mit paralleler Ausrichtung, bei den beiden anderen ist die Ausrichtung antiparallel. Auch diese Möglichkeit ist dreifach entartet.
- Alle drei Kerne haben ihren Spin antiparallel ausgerichtet.

Für die Methylengruppe gibt es also 4 Signale!

5. Das erste Spektrum – und gleich noch ein paar Besonderheiten

5.1. Das ^1H -NMR-Spektrum von Ethanol

Nach so viel Theorie haben Sie es sich jetzt verdient, sich Ihr erstes NMR-Spektrum anzusehen und dabei tatsächlich zu verstehen, wie die beobachteten Banden zuzuordnen sind (Abb. 23)

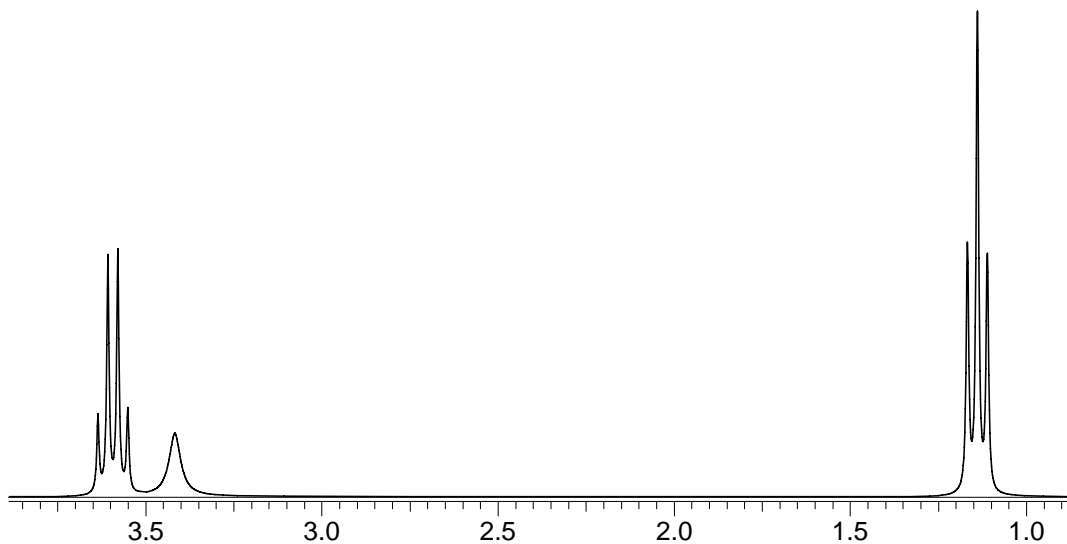


Abb. 23: ^1H -NMR-Spektrum von Ethanol (Ausschnitt)

Sie sehen die 3 Signale für die Methylgruppe und die 4 Signale für die Methylengruppe. Die berechneten statistischen Verteilungen spiegeln sich in den Intensitäten der Signale wieder und betragen also für die Methylgruppe 1:2:1 und die Methylengruppe 1:3:3:1. Als chemische Verschiebung werden die jeweiligen Signalmitten angegeben, für das Triplett also 1,14, für das OH-Signal 3,42 und für das Quartett 3,59 ppm.

Aber ein paar Dinge sind irgendwie noch komisch:

Warum koppeln chemisch äquivalente Kerne nicht auch untereinander?

Die drei Wasserstoffkerne der Methylgruppe z.B. verhalten sich ja auch beim Resonanzvorgang unabhängig voneinander – jeder der 3 Kerne sollte also sehen können, was die anderen gerade tun – es sollte auch zwischen diesen Kernen eine Kopplung geben. Die Antwort

auf diese Frage kann man leider nicht anschaulich geben sondern nur quantenmechanisch berechnen. Deshalb nehmen Sie erst einmal unbewiesen hin:

Bei Spektren 1. Ordnung sind Kopplungen chemisch äquivalenter Kerne nicht sichtbar.

Sind Kerne nicht chemisch äquivalent, haben aber trotzdem zufälligerweise die gleiche chemische Verschiebung (sog. „isochrone Kerne“), so beobachtet man übrigens auch keine Kopplung.

**Der Wasserstoffkern der OH-Gruppe ist gleich viele Bindungen weit von der Methylen-
gruppe entfernt wie die Kerne der Methylgruppe. Warum gibt es zwischen Methyl- und
Methylengruppe eine Kopplung, zwischen Methylengruppe und OH-Gruppe hingegen
nicht?**

Zur Beantwortung dieser Frage müssen Sie einen weiteren Umstand zur Kenntnis nehmen: Die NMR-Spektroskopie ist eine *langsame* Messmethode. Die Wasserstoffkerne „sehen“ bei ihrem Absorptionsverhalten also nur eine über ein längeres Zeitintervall gemittelte Umgebung. Aufgrund der bekannten Wasserstoffbrückenbildung tauschen aber nun Ethanolmoleküle den OH-Wasserstoff beständig untereinander aus. Die Methylengruppe hat also während ihres Absorptionsvorgangs eine ganze Reihe von OH-Wasserstoffkernen „kennen gelernt“, die natürlich eine statistische Verteilung ihres Spins hatten. Wir halten also fest:

Austauschbare Wasserstoffkerne koppeln in der Regel nicht!

Um eine Kopplung mit solchen austauschbaren Wasserstoffatomen zu erhalten, muss man die Austauschgeschwindigkeit einfrieren, z.B. durch strikten Ausschluss katalysierender Säurespuren oder durch Temperaturniedrigung.

Warum erscheint das Signal für die OH-Gruppe nicht dort, wo es gemäß Abb. 18 vermutet wurde?

Auch dieses Phänomen ist auf die Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen. Das Ausmaß der Wasserstoffbrückenbindungen ist von Probe und Probenkonzentration abhängig. Auch mit dem verwendeten Lösemittel¹⁴ sind Wechselwirkungen möglich. Schließlich spielt auch die Temperatur eine Rolle. Mit einem Wort:

Austauschbare Wasserstoffkerne haben keine charakteristischen Werte für die chemische Verschiebung, sondern nur ungefähre Bereiche.

Warum ist das Signal der OH-Gruppe breiter als alle anderen Signale?

Ganz einfach: Weil sich die OH-Wasserstoffkerne aufgrund der Wasserstoffbrückenbindungen in unterschiedlichen chemischen Umgebungen befinden können.

5.2. D₂O-Austausch

Die Austauschbarkeit von OH, NH oder SH-Wasserstoffkernen kann man gezielt nutzen, um die NMR-Signale dieser Kerne eindeutig zu identifizieren. Man versetzt dazu die Probe nach einer ersten Messung mit überschüssigem D₂O und misst das Spektrum danach noch einmal. Die Deuteriumatome tauschen dabei z.B. mit den Wasserstoffatomen der OH-Gruppe des

¹⁴ Über die näheren Umstände, wie die Substanzproben gemessen werden, wird erst in Kap. 9.1 die Rede sein. Hier also schon mal vorweggenommen: Die Proben werden in Lösung gemessen.

Ethanol aus. Im Zustand der Gleichverteilung gibt es in den Ethanolmolekülen praktisch kein OH mehr sondern nur noch OD, weil das Deuterium überschüssig zugegeben wurde. Das Ergebnis: Die Signale der austauschbaren Wasserstoffatome sind verschwunden (Abb. 24).

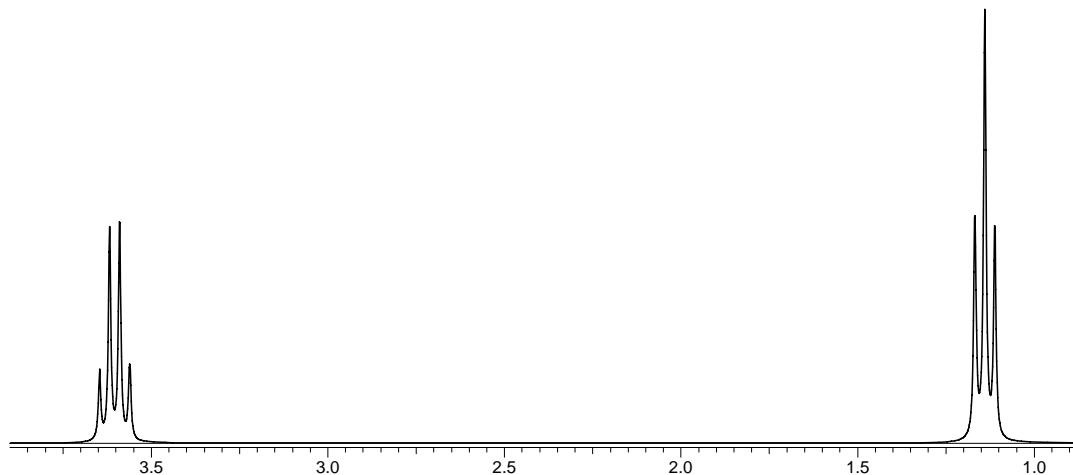


Abb. 24: ^1H -NMR-Spektrum nach D_2O -Austausch

Die ausgetauschten OH-Wasserstoffkerne haben nun aus dem D_2O teilweise HDO gebildet. Natürlich ergibt auch HDO irgendwo ein ^1H -NMR-Signal, aber der D_2O -Austausch funktioniert auch bei nicht mit Wasser mischbaren Lösemitteln, wenn man zur Äquilibration das dann zweiphasige Gemisch nur ordentlich durchschüttelt. Er funktioniert also insbesondere auch bei dem für die allermeisten Messungen verwendeten Deuteriochloroform. Bei dem 2-phasigen Chloroform/ D_2O -Gemisch befindet sich die wässrige Phase aber oben und damit außerhalb des Bereichs, in dem gemessen wird¹⁵. Nehmen Sie es also hin, wenn die Signale der ausgetauschten Wasserstoffatome dann so wie in Abb. 24 einfach verschwunden sind.

Bei all den Besonderheiten der austauschbaren Wasserstoffatome verwundert es nicht, wenn NMR-Neulinge sich bei der Interpretation von ^1H -NMR-Spektren immer zuerst auf die austauschbaren Wasserstoffatome stürzen. Es kann aber vorkommen, dass die Signale dieser Wasserstoffkerne sehr breit werden – sie können sogar sehr sehr sehr breit werden – so breit, dass sie auf der Grundlinie zerfließen wie ein geschmolzenes Eisstück. Wenn also eine Substanz mit austauschbaren Wasserstoffatomen vermessen wurde und die Signale der austauschbaren Kerne nirgendwo im Spektrum zu finden sind, verzweifeln Anfänger häufig – Sie hingegen als Kenner der Materie jetzt natürlich nicht mehr.

¹⁵ Sie müssen dazu noch wissen, dass die Proben in langen dünnen Röhrchen gemessen werden, wobei das Röhrchen so hoch mit der Probenlösung gefüllt werden muss, dass die Lösung die aktive Messzone vollständig ausfüllt. Zusätzlich hinzugegebenes D_2O muss sich demzufolge außerhalb der Messzone befinden.

6. Vereinfachungen und Zahlen zum Auswendiglernen

6.1. Systematisierung der Spin-Spin-Kopplung

Sie werden nicht jedes Mal umständliche Spinausrichtungsstatistiken anstellen wollen, um die Signalmultiplizitäten bei den Kopplungen zu ermitteln. Glücklicherweise gibt es dafür eine nicht sehr komplizierte Regel:

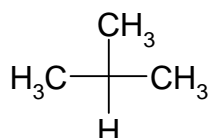
$$\text{Multiplizität} = n + 1 \quad (n = \text{Anzahl der Koppelnden Kerne})$$

Wenn also ein Wasserstoffkern gar keinen Nachbarn hat ($n=0$), gibt es gar keine Kopplung, wenn es einen Nachbarn gibt ($n=1$), gibt es zwei Signale, bei zwei Nachbarn drei, bei drei Nachbarn 4 usw.¹⁶ Die Intensitätsverteilungen können durch das Pascalsche Dreieck ermittelt werden. Entnehmen Sie die Einzelheiten der Tabelle 2:

n	Aufspaltung	Nomenklatur	Abkürzung	Intensitätsverteilung (Pascalsches Dreieck)
0	1	Singulett	s	1
1	2	Dublett	d	1 1
2	3	Triplet	t	1 2 1
3	4	Quartett	q	1 3 3 1
4	5	Quintett	quint	1 4 6 4 1
5	6	Sextett	sext	1 5 10 10 5 1
6	7	Septett	sept	1 6 15 20 15 6 1
7	8	Oktett	oct	1 7 21 35 35 21 7 1
8	9	Nonett	non	1 8 28 56 70 56 28 8 1
9	10	Dezett	dez	1 9 36 84 126 126 84 36 9 1

Tabelle 2: Spin-Spin-Kopplung in Abhängigkeit von der Anzahl benachbarter Wasserstoffatome

Bitte entnehmen Sie der Tabelle zusätzlich die Bezeichnungen für die Signalmultiplizitäten. Eine weitere Fortführung der Tabelle macht wegen der begrenzten Wertigkeit der beteiligten Atome keinen Sinn. Schon für $n=9$ gibt es nur noch ein einziges Molekül, nämlich 2-Methylpropan, für das eine Aufspaltung zu einem Dezett zu erwarten ist:



6.2. Werte für Kopplungskonstanten

Der Spin der Wasserstoffkerne ist nicht von Messparametern abhängig. Egal, mit welchem Instrument gemessen wird: Der Einfluss eines Kernes auf seine Umgebung bleibt immer gleich. Diese Überlegung macht deutlich, dass es nicht sinnvoll ist, die Aufspaltung bei einer Kopplung wie bei der chemischen Verschiebung durch relative Werte zu beschreiben. Logisch wäre es, das kleine magnetische Moment direkt zu spezifizieren, welches der Wasserstoffkern am Ort des koppelnden Partners produziert. Als griffigere Einheit hat sich aber

¹⁶ Die beiden letztgenannten Fälle hatten wir schon im Ethanolmolekül kennengelernt

die Angabe der Frequenz in Herz etabliert, die ja gemäß Abb. 3 zum Magnetfeld proportional ist. Weil die Kopplung somit für ein gegebenes System konstant ist, wird für den Betrag der Aufspaltung eine *Kopplungskonstante J* angegeben.

- Die Kopplungskonstante beschreibt, wie weit die Banden eines Signals auseinander stehen.
- Der Bandenabstand eines Signals ist bei einer konkreten Kopplung immer gleich groß. Ein Quintett besteht z.B. aus 5 Signalen mit exakt gleichen Abständen.

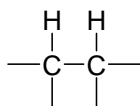
Nach Kapitel 4.1 ist verständlich, dass Kopplungen u.a. vom Abstand der beteiligten Kerne abhängig sind und mit zunehmender Entfernung abnehmen.

- **Im Regelfall sind Kopplungen nur über drei Bindungen hinweg zu beobachten**

Es gibt also geminale



und vicinale Kopplungen.



Für's erste sollten Sie folgenden Kopplungen aus der Tabelle 3 auswendig kennen:

Art der Bindung	<i>J</i> [Hz]
 aliphatisch (frei drehbar)	7
 aliphatisch (nicht frei drehbar)	Karplusgleichung
 aromatisch (ortho)	8
 olefinisch (<i>cis</i>)	10
 olefinisch (<i>trans</i>)	16
 olefinisch (geminal)	1 – 3
 aldehydisch	1 – 3

Tabelle 3: Wichtige Kopplungskonstanten

Bitte beachten Sie:

- Die Kopplungskonstanten unterscheiden sich stark. Die Kopplungskonstante ist also ein wichtiges Identifizierungsmerkmal bei der Spektreninterpretation! Ganz besonders deutlich wird dies für den Fall *cis* oder *trans*-ständiger olefinischer Wasserstoffatome. Deshalb kann die Konfiguration an Doppelbindungen sehr leicht durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ermittelt werden.
- Die Tabelle gibt nur typische Werte an. Spannungsbedingte Verzerrungen von Bindungen sowie Substituenten beeinflussen die Kopplungskonstante, wobei z.B. elektronenziehende Substituenten den Betrag in der Regel etwas erniedrigen.
- Die Kopplungskonstante gilt immer für beide koppelnden Kerne. Koppelt ein Kern A mit einem Kern B also zum Beispiel mit einer Kopplungskonstante von 6 Hz, so muss auch der Kern B mit dem Kern A mit **exakt** der gleichen Kopplungskonstante koppeln! Wenn Sie den Abstand der beiden Signale messen und bekommen unterschiedliche Werte heraus, so kontrollieren Sie, ob es sich um einen Ablesefehler handelt! Liegt kein Ablesefehler vor und die Signale haben tatsächlich eine unterschiedliche Kopplungskonstante, dann koppeln sie nicht miteinander, sondern mit irgendwelchen anderen Kernen. Das müssen Sie bei der Interpretation Ihres Spektrums ganz **strikt beachten!** Würden Sie z.B. in einem Spektrum die in Abb. 25 wiedergegebenen Banden finden, so muss aufgrund der paarweise gleichen Kopplungskonstanten A mit C koppeln und B mit D.

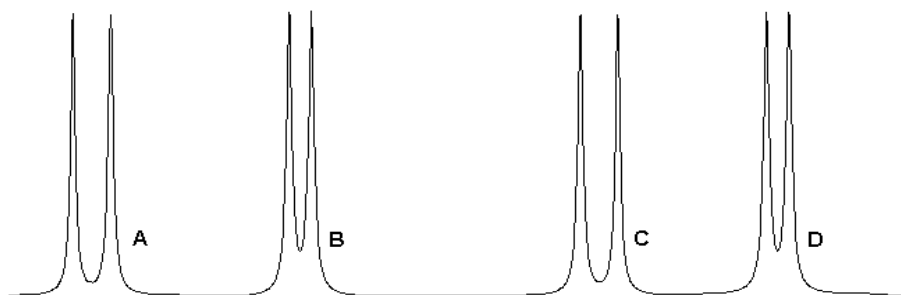


Abb. 25: Dubletts mit unterschiedlichen Kopplungskonstanten

Die Karplusgleichung besagt, dass bei drehgehinderten Einfachbindungen die Kopplungskonstante vom Diederwinkel abhängig ist. Einige typische Werte sind:

	$9 - 14 \text{ Hz}$		$0 - 1 \text{ Hz}$		$10 - 15 \text{ Hz}$
--	---------------------	--	--------------------	--	----------------------

Sie finden in gängigen Lehrbüchern zur NMR-Spektroskopie in der Regel eine Grafik, die die bei verschiedenen Diederwinkeln zu erwartende Kopplungskonstante beschreibt. Natürlich ist die Abhängigkeit der Kopplung vom Diederwinkel ein wichtiges Hilfsmittel zur Strukturauflösung!

Sind Doppelbindungen im Spiel, beobachtet man auch Kopplungen über mehr als drei Bindungen hinweg, die dann aber verständlicherweise nur noch recht klein sind. Diese Kopplungen heißen Fernkopplungen oder long range Kopplungen. Auch hierzu wieder die Tabelle 4 mit den wichtigsten Fernkopplungen zum Auswendiglernen:

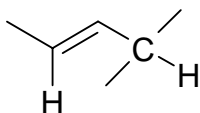
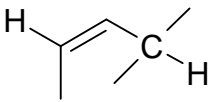
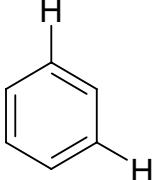
Art der Bindung		J [Hz]
	allylisch (cis)	1-2
	allylisch (trans)	2-3
	aromatisch (meta)	1-4

Tabelle 4: Kopplungskonstanten für Fernkopplungen

6.3. Werte für chemische Verschiebungen

Auch die in der nachfolgenden Tabelle 5 angegebenen chemischen Verschiebungen sollten Sie auswendig wissen. Vergleichen Sie die angegebenen Zahlenwerte mit den theoretischen Voraussagen gemäß Kap. 3.1.

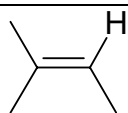
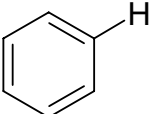
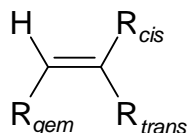
Molekülfragment	δ [ppm]	Bemerkungen
- CH ₃	0,9	
- CH ₂ -	1,2	
- CH- 	1,5	
- O - CH ₂ - R	3,5	
- CO - O - CH ₂ - R	4	
- CO - CH ₂ - R	2 - 3	
- CHO	10	
	5-6	Wegen mesomerer Effekte (Siehe Seite 7) können die Signale im Extremfall auch zwischen 4 und 8 ppm liegen.
	6 - 8	
-OH, -NH-	1 - 16	Alkohole < 10 Carbonsäuren > 10 Siehe auch Seite 19

Tabelle 5: Wichtige chemische Verschiebungen

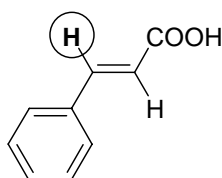
Chemische Verschiebungen, die Sie nicht kennen oder deren Erwartungswerte Sie etwas genauer als „pi-mal-Daumen“ zur Hand haben wollen, können Sie mit Inkrementsystemen abschätzen. Dahinter verbirgt sich das Konzept, für ein gegebenes Strukturelement, also z.B.

für ein Olefin zunächst einmal die chemische Verschiebung des unsubstituierten Systems – in diesem Fall also das Ethylen - zu bestimmen und den vorhandenen Substituenten sogenannte Inkremente zuzuordnen, die den Betrag angeben, um den die zu erwartenden Signale gegenüber dem nichtsubstituierten System verschoben werden. Die 4 äquivalenten Wasserstoffatome des Ethylens selbst haben eine chemische Verschiebung von 5,25 ppm. Damit ergibt sich folgende Berechnungsformel:



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

Nehmen wir an, Sie würden sich für die chemische Verschiebung des nachfolgend markierten Wasserstoffatoms der Zimtsäure interessieren:



Die Inkremente finden Sie tabelliert in gängigen Spektroskopielehrbüchern. Für die hier vorhandenen Substituenten würden Sie aus diesen Lehrbüchern ermitteln (Tabelle 6):

Substituent	I_{gem}	I_{cis}	I_{trans}
H	0	0	0
-COOH	0,97	1,41	0,71
(längere Konjugation)	0,80	0,98	0,32
Aryl	1,38	0,36	- 0,07

Tabelle 6: Inkrementwerte (Auszug)

Die Inkremente für einen gegebenen Substituenten haben unterschiedliche Werte, je nachdem, an welcher Stelle sich dieser Substituent befindet. Inkremente für Wasserstoff sind definitionsgemäß 0. Sie berechnen also:

$$\delta = 5,25 + 1,38 + 0,98 + 0 = 7,61 \text{ ppm}$$

Tatsächlich gemessen werden 7,82 ppm. Inkrementabschätzungen sind also nur bedingt genau, denn diesen liegt die Näherung zugrunde, dass die Substituenten ihren verschiebenden Effekt alle unabhängig voneinander ausüben. Gerade bei der Zimtsäure trifft das wegen der Mesomeriemöglichkeiten aber ganz und gar nicht zu! Wenn Sie genau hinsehen, werden Sie bemerken, dass als Inkrement für die Carbonsäure auch eine Art Berichtigung („längere Konjugation“) verwendet wurde, um das Resultat zu verbessern. Rechnen Sie bei solchen Inkrementabschätzungen mit Fehlern zwischen 0,2 und 0,5 ppm.

Heutzutage gibt es mit Spektrensimulationsprogrammen noch viel leistungsfähigere Hilfen zur Voraussage von chemischen Verschiebungen. Auf den Praktikumsrechnern stehen Ihnen solche Programme zur Verfügung, für den Heimbedarf sind sie aber für das studentische Portemonnaie noch deutlich zu teuer.

7. Auswerten von Signalen

7.1. Bestimmung der Kopplungskonstanten

^1H -NMR-Spektren enthalten eine derart hohe Informationsdichte, dass eine Bestimmung der Kopplungskonstanten nicht möglich ist, wenn lediglich das Spektrum ausgegeben wird. Auf den vorgegebenen Spektren für das Praktikum sind die Signale deshalb noch einmal gespreizt dargestellt. (Abb. 1) Derzeit sind die meisten Spektren, die auf den Web-Seiten des Praktikums zur Verfügung stehen, noch aus Zeiten, in denen die Spektren mit einem Plotter auf Papier ausgegeben wurden. Die gespreizten Spektrenabschnitte wurden damals mit einer in Hz/cm kalibrierten Abszisse ausgegeben. Sie brauchen also nichts weiter zu tun als den Linienabstand in cm auszumessen und zur Frequenz unmittelbar in Beziehung zu setzen. Bestimmungen der Kopplungskonstanten bei höheren Multiplizitäten sind genauer, wenn Sie den Abstand vom ersten bis zum letzten Signal bestimmen und durch die Anzahl der vorhandenen Kopplungskonstanten teilen. Bei einem Quartett messen Sie zum Beispiel vom ersten bis zum vierten Signal und teilen das Ergebnis durch 3 (Abb. 26):

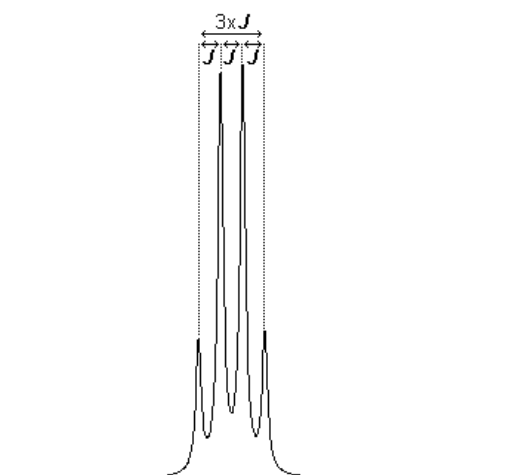


Abb. 26: Ablesen der Kopplungskonstanten

Wenn die gespreizten Banden nicht in Hz/cm kalibriert sind, ist es kein Problem, die fehlende Kalibrierung im Nachhinein zu erzeugen: Sie müssen dazu lediglich wissen, bei welcher Betriebsfrequenz das Spektrum aufgenommen worden ist. Erinnern Sie sich daran, dass es gemäß Seite 15 für die Aufnahme eines NMR-Spektrums völlig unerheblich ist, ob dazu die Frequenz oder das Magnetfeld variiert wurde. Jetzt „tun Sie einfach so“, als wäre die Frequenz variiert worden. Sie können dann den in ppm ausgemessenen Abstand zweier Punkte im Spektrum jederzeit in Herz umrechnen: Die ppm-Angabe ist der Bruchteil, um den Sie die Betriebsfrequenz des Spektrometers ändern müssen, um von einem Punkt zum anderen zu gelangen. Wir haben schon diskutiert, dass es dabei innerhalb der vorhandenen Messgenauigkeit ohne Belang ist, welchem Punkt im Spektrum sie dabei willkürlich die Nenn-Betriebsfrequenz des Spektrometers zuordnen. Als Beispiel ist dazu in Abb. 27 das Spektrum von 2-Butanon wiedergegeben.

Die gespreizten Signale sind in der gleichen Reihenfolge dargestellt, mit der sie auch im Hauptspektrum erscheinen. Um für diese eine Kalibrierung zu erhalten, übertragen Sie zunächst aus dem Spektrum gefundene, möglichst weit voneinander entfernt liegende chemi-

sche Verschiebungen. In der Abbildung ist das der Wert für $\delta = 2$ ppm und $\delta = 2,5$ ppm. Sie müssen also die Frequenz um 0,5 ppm ändern um von einem Punkt zum anderen zu kommen.

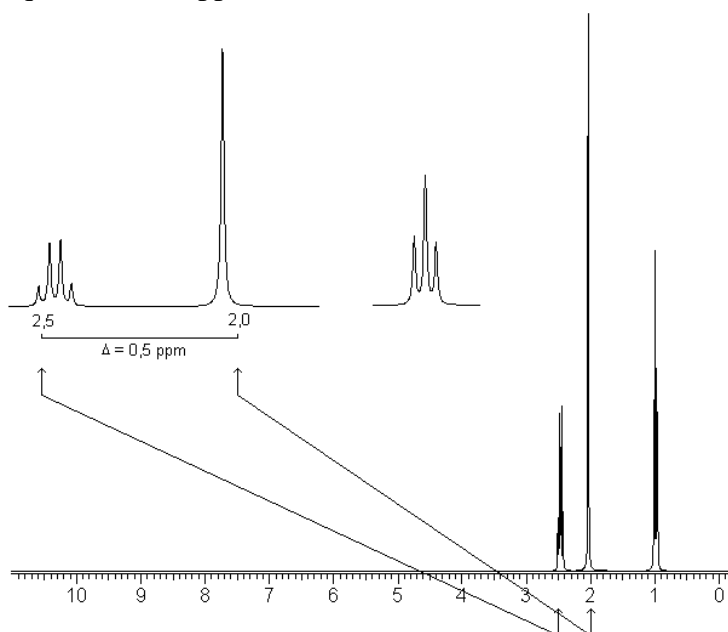
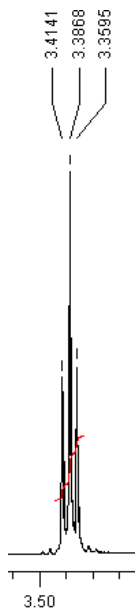


Abb. 27: ^1H -NMR-Spektrum von Butanon

Bei einem 250-Mhz-Gerät sind das 0,5 ppm von 250 MHz, also 125 Hz. Bei den gespreizten Signalen entspricht das in der Abbildung einem Abstand von 2,5 cm. Die Spreizung beträgt also $125 \text{ Hz} / 2,5 \text{ cm} = 50 \text{ Hz/cm}$. Berechnen Sie mit der erhaltenen Skala die Kopplungskonstante für Triplet und Dublett und vergleichen Sie mit den Erwartungen gemäß Kap. 6.2!

Heutzutage werden NMR-Spektren mit einer Software „prozessiert“. Ein Vorteil der Software ist, dass sie über ein „peak picking“ verfügt, also die Bandenmaxima bereits automatisch ablesen kann und die Bandenmaxima mit den erhaltenen Werten beschriftet. Das geschieht deutlich genauer, als Sie dies bei geplotteten Spektren tun können. Insbesondere können Sie jetzt z.B. bei dem in Abb. 26 dargestellten Quartett 3 Mal die Kopplungskonstante ermitteln und dabei prüfen, ob die Abstände der Banden wirklich äquidistant sind. Manchmal sieht das nämlich nur ungefähr so aus und das Quartett ist in Wirklichkeit gar kein Quartett. Näheres dazu wird in Kap. 8.1 erläutert.

Man kann einstellen, ob die Beschriftung in Hz oder in ppm erfolgen soll. Erfolgt sie in Hz, brauchen Sie nur die Differenzen der Bandenmaxima abzulesen. Wundern Sie sich nicht über die riesigen Zahlen! Auch bei einer Angabe in Hz liegt der Nullpunkt dort, wo das TMS-Signal ist. Haben Sie es z.B. in einem 250 Mhz-Spektrum mit einem Triplet bei 4 ppm zu tun, so trägt das mittlere Signal des Triplets eine Beschriftung von $250 \times 4 = 1000 \text{ Hz}$. Beträgt die Kopplungskonstante 7 Hz, liegen die beiden anderen Signale des Triplets bei 993 und 1007 Hz.



Wurden die Banden beim Peak-picking mit ppm-Angaben beschriftet, müssen Sie die Werte in Hz umrechnen, indem Sie mit der Betriebsfrequenz multiplizieren. Wir üben das an dem Beispiel in Abb. 28:

Sie sehen dort ein Triplett aus einem 250-Mhz-Spektrum, in dem die Bandenmaxima in ‚ppm‘ beschriftet sind. Berechnen Sie als erstes die Differenzen:

$$\begin{array}{r} 3,4141 \\ - 3,3868 \\ \hline 0,0273 \end{array} \qquad \begin{array}{r} 3,3868 \\ - 3,3595 \\ \hline 0,0273 \end{array}$$

Beide Differenzen sind gleich! Es handelt sich also tatsächlich um ein Triplett. Die Kopplungskonstante beträgt $0,0273 \times 250 = 6,8$ Hz.

Abb. 28: Peak-Picking

Nach und nach werden die auf den WEB-Seiten des Praktikums vorhandenen NMR-Spektren durch moderne „prozessierte“ Spektren ersetzt werden. Sie brauchen dann keine Schiebelehre mehr, um Bandenabstände möglichst genau ausmessen zu können, sondern können die abgelesenen Zahlenwerte direkt in Ihren Taschenrechner eingeben.

7.2. Integrale

Es ist naheliegend und Ihnen bei der Betrachtung der bisherigen Spektren vermutlich auch schon selbst aufgefallen: Die Signalgröße steht in Zusammenhang mit der Anzahl der dieses Signal hervorrufenden Wasserstoffkerne. Man kann es genauer sagen: Die Peakfläche eines Signals ist proportional zur Anzahl der Wasserstoffkerne, die dieses Signal hervorrufen. Man integriert daher die Peakflächen und erhält sog. Integrale. Wir sehen uns dazu das Spektrum von Propionaldehyd an (Abb. 29). Ordnen Sie als Übung die Signale selbst zu! Die neu hinzugekommene Linie ist die Integralkurve, die immer dann einen Sprung nach oben macht und dabei eine neue Stufe erreicht, wenn eine Signalfläche integriert wird. Die Einheit der Sprunghöhe ist unerheblich, es kommt lediglich auf das Verhältnis an¹⁷. Das abgebildete Spektrum enthält einen Service, den es in „richtigen“ Spektren nicht gibt: Es gibt eine Ordinate, die direkt in Anzahl der H-Atome kalibriert ist, was Ihnen die Ablesung der Integralstufenhöhe erleichtert.

Bei einem ‚richtigen‘ Spektrum kommt es wieder darauf an, ob es sich um ein auf einem Plotter ausgegebenes Spektrum oder um ein „prozessiertes“ Spektrum handelt. Bei einem geplotteten Spektrum müssen sie die Integralstufenhöhe ausmessen und durch die Anzahl der verursachenden Wasserstoffatome teilen. Im Beispiel des Propionaldehyds würden Sie die so ermittelte Integralstufenhöhe in cm beim linken Signal also so lassen, wie sie ist, beim mittleren Signal durch 2 und beim rechten Signal durch 3 teilen. Kommt dabei für alle Integrale die gleiche Stufenhöhe pro H-Atom heraus, ist die Zuordnung OK.

¹⁷ Geräteintern müsste man die Integralsprünge in mV angeben, was natürlich für die Interpretation des Spektrums keinen Sinn macht.

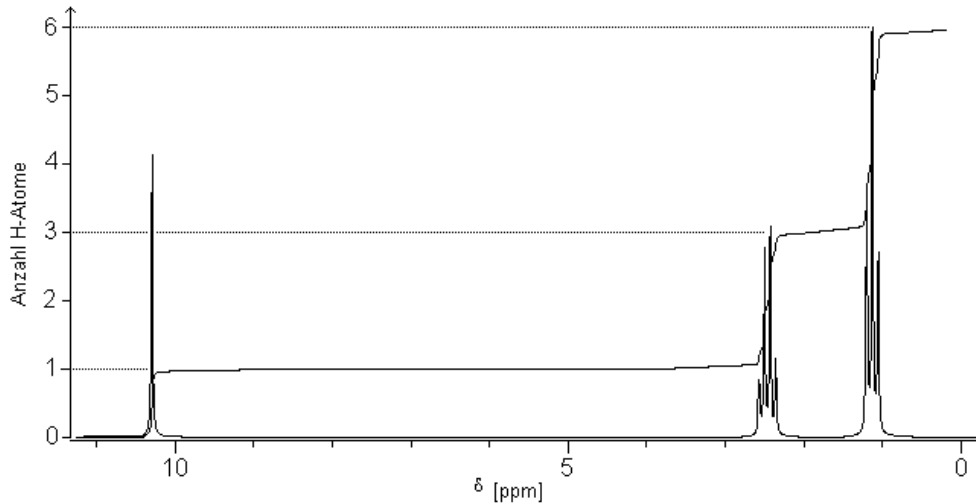


Abb. 29 ^1H -NMR-Spektrum von Propionaldehyd mit Integralkurve

Bei einem „prozessierten“ Spektrum kann man die Integraleinheit vollkommen frei einstellen. Wenn Sie vermuten, dass ein bestimmtes Signal von 2 H-Atomen hervorgerufen wird, dann weisen Sie dem betreffenden Integral einfach den Wert „2“ zu. Die Software setzt daraufhin automatisch alle anderen Integrale zu diesem Wert wieder ins korrekte Verhältnis. Sind diese anderen Integrale dann auch ungefähr ganzzahlig und entsprechen Ihren Erwartungen, so geben die Integralwerte mit einiger Wahrscheinlichkeit direkt die Anzahl der H-Atome an, die das betreffende Signal hervorrufen. Was so schön klingt, hat freilich auch Nachteile: Die Software ist „dumm“ und berechnet lediglich den Höhenunterschied zwischen dem ersten und dem letzten Punkt Ihrer Integralkurve. Nun kann es aber sein, dass die Integralkurven vor und hinter dem Signal nicht so schön gerade daherkommen, wie Sie das gern hätten, sondern im Gegenteil mit einer ziemlichen Drift so, wie das in Abb. 30 skizziert ist:

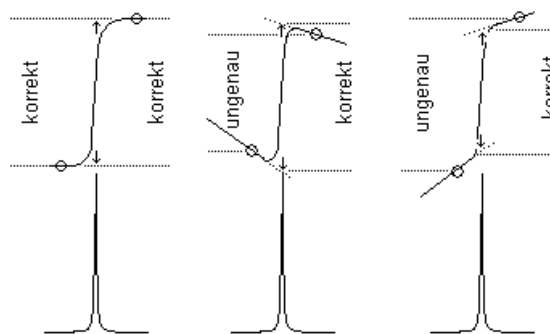


Abb. 30: Ablesen von Integralen

Für solch eine Steigung kann es Gründe geben, die hier nicht weiter diskutiert werden. Richtig lesen Sie in solchen Fällen die Integrale ab, indem Sie Tangenten an die Bereiche vor und hinter dem Signal legen und dann genau in der Signalmitte das Lot von der oberen auf die untere Tangente fällen. Das geht natürlich nur per Hand! In der Abbildung sehen Sie jeweils das per Hand ermittelte korrekte Ergebnis rechts und das maschinell erhaltene links. Man sieht, dass das Resultat nur dann übereinstimmt, wenn die Integralkurve vor und hinter dem

Signal keine eigene Steigung hat. Probleme gibt es natürlich auch, wenn sich Signale teilweise überlagern.¹⁸

Auch mit diesen Einschränkungen bedeuten aber die Integrale gerade für Anfänger eine wesentliche Erleichterung für die richtige Interpretation des Spektrums. Durch die Auswertung der Integrale können Sie sogar quantitative Aussagen zu einem Substanzgemisch machen. Nehmen Sie an, Sie hätten ein NMR-Spektrum mit 2 Sätzen von Signalen, die Sie jeweils einer anderen Verbindung zuordnen können. Jeder Signalsatz hat seine eigene Integralstufenhöhe pro H-Atom. Wenn Sie diesen Wert für beide Komponenten ins Verhältnis setzen, erhalten Sie das Mengenverhältnis!

7.3. Dacheffekt: Vereinfachung oder Ankündigung von Schwierigkeiten?

Wenn Sie es selbst noch nicht bemerkt haben sollten, blättern Sie noch einmal zurück und sehen Sie sich die realen Spektren (nicht die schematischen Darstellungen) noch einmal an: Die Intensitätsverteilung von durch Spin-Spin-Kopplung aufgespaltenen Signalen entspricht nicht **exakt** den aus dem Pascalschen Dreieck abgeleiteten Vorhersagen. Vielmehr gibt es kleinere oder größere Verzerrungen. Wir untersuchen dies noch einmal explizit am Beispiel des ¹H-NMR-Spektrums des 4-Nitrophenols (Abb. 31).

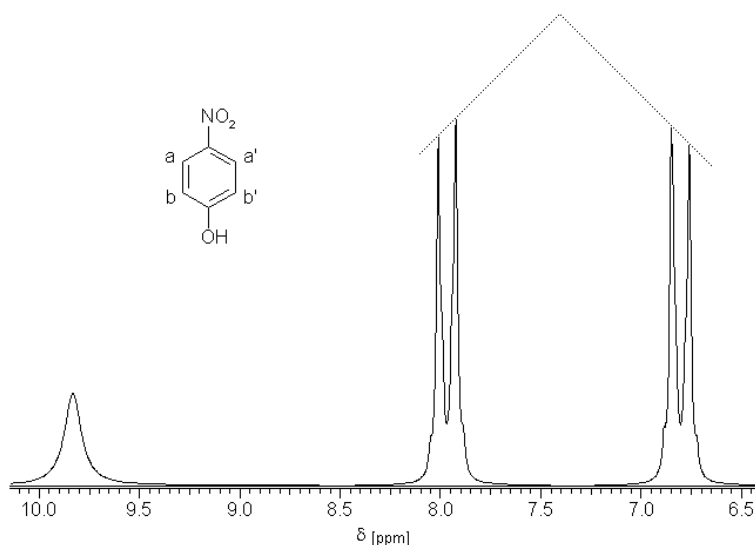


Abb. 31: ¹H-NMR-Spektrum von 4-Nitrophenol (Ausschnitt der Bandenregion)

Sie werden – natürlich – zuerst das Signal der OH-Gruppe bei 9,84 ppm zuordnen wollen. Interessanter sind aber die aromatischen Wasserstoffkerne. Zum ersten Mal haben Sie es mit Wasserstoffkernen zu tun, die chemisch äquivalent sind, obwohl sie nicht an das gleiche C-Atom gebunden sind. „a“ kann durch Drehen in „a'“ und „b“ in „b'“ übergeführt werden. Da chemisch äquivalente Wasserstoffatome bei Spektren 1. Ordnung nicht miteinander koppeln, können wir das Problem der Kopplungen auf eine Hälfte des Moleküls reduzieren: Wir sehen

¹⁸ Wir werden in Kap. 9.3 noch sehen, dass die Bemühungen, Integrale so exakt wie möglich auszuwerten, durch moderne Messverfahren etwas konterkariert werden, weil diese Verfahren im Routinebetrieb ungenauere Integrale liefern. Integrale sind daher heutzutage, wenn das Spektrum nicht mit zusätzlichem Aufwand zur Erhaltung einer höheren Genauigkeit registriert wurde, eher eine „pi-mal-Daumen-Aussage“.

nur 2 Dubletts als Folge der Kopplung von a mit b bzw. a' mit b'. Beide Dubletts haben aber keine exakte 1 : 1-Verteilung ihrer beiden Banden. Vielmehr sind die einander zugewandten Banden größer als die abgewandten. Verbindet man die Signalspitzen mit Tangenten, so erhält man ein Dach, welches dem Effekt seinen Namen gegeben hat¹⁹. Wir können daraus den folgenden Nutzen ziehen:

- Sehen wir bei einem Signal einen Dacheffekt, so suchen wir den koppelnden Partner auf der Seite, wo die Banden höher sind.

Sie dürfen freilich bei der Ausnutzung des Dacheffekts nicht allzu kleinlich sein. Es gibt auch andere Effekte, die die Signalhöhe beeinflussen. Beträgt der Dacheffekt nur wenige Millimeter, ist also die Aussage über die Richtung, in der wir den koppelnden Partner suchen müssen, nicht sicher.

Faustregel:

- Mit einem Dacheffekt müssen Sie rechnen, wenn der Abstand der Signale kleiner wird als das 10-fache der Kopplungskonstante.

Der Dacheffekt ist umso ausgeprägter, je näher die Banden aufeinander zurücken. In der Abb. 32 sehen Sie, wie sich 2 Dubletts verhalten, die sich immer weiter aufeinander zu bewegen.

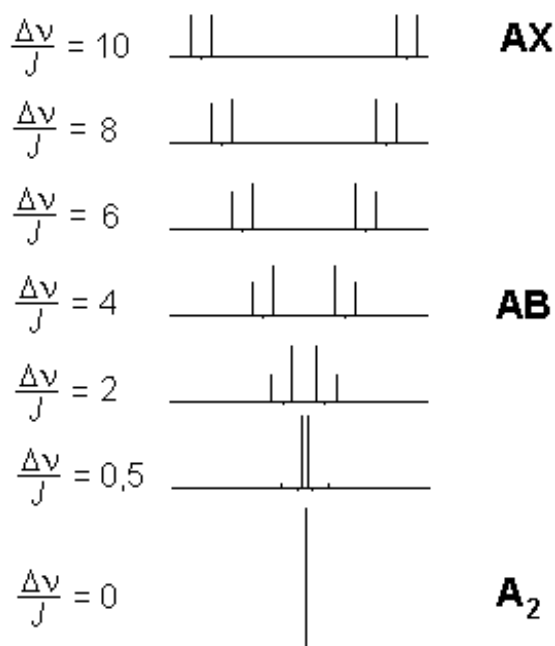
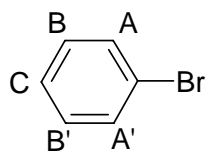


Abb. 32: Übergang vom AX- zum A₂-Spinsystem

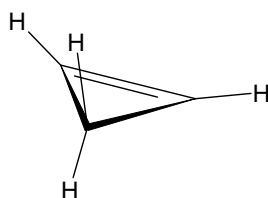
Bitte beachten Sie: Der Übergang von 2 verschiedenen zu 2 gleichen Wasserstoffatomen ist fließend! Gleichzeitig können Sie der Abb. 32 die Grundzüge für die Nomenklatur von Spinsystemen entnehmen. Für weit auseinander liegende Signale wählt man Buchstaben, die auch im Alphabet weit auseinander liegen: „A“ und „X“. Liegen die Signale hingegen nahe beieinander, so spricht man von einem „AB-System“. Sind 2 Wasserstoffe identisch, ergeben Sie ein A₂-System. Sofern notwendig kann man zur Beschreibung weitere Buchstaben des Alphabets verwenden und erhält dann z.B. ein „AMX“-System. Einen Sonderfall bilden „identi-

¹⁹ Noch ein Tipp: Wenn Sie bei etwa 7 ppm zwei Dubletts mit einem Dacheffekt sehen, sollten Sie immer in Betracht ziehen, dass es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um 1,4-disubstituiertes Benzol handelt.

sche“ Wasserstoffkerne. Hier gibt es nämlich den Unterschied zwischen der chemischen und der magnetischen Äquivalenz. „Chemisch äquivalent“ sind alle Kerne, die auch in sonstiger chemischer Hinsicht nicht unterscheidbar sind. Ein Beispiel sind die gerade eben besprochenen Wasserstoffatome des *para*-Nitrophenols (Abb. 31). Chemisch äquivalente Kerne werden mit hochgestellten Strichen gekennzeichnet. Brombenzol ergibt z.B. ein Spektrum vom Typ AA'BB'C:



Magnetisch äquivalent sind Kerne dann, wenn sie mit dem gleichen Satz an benachbarten Kernen mit genau den gleichen Kopplungskonstanten koppeln. Die Zahl der magnetisch äquivalenten Kerne wird dem Buchstaben als tiefgestellter Index beigefügt. So ergibt z.B. Cyclopropan ein A_2X_2 -Spektrum:



Magnetisch äquivalente Kerne sind auf jeden Fall auch chemisch äquivalent. Umgekehrt gilt das nicht. Der Unterschied zwischen chemischer und magnetischer Äquivalenz spielt bei Spektren höherer Ordnung eine Rolle, weil es dann davon abhängt, mit welchen Kopplungen zu rechnen ist. Bei Spektren erster Ordnung erscheinen weder Kopplungen von chemisch noch von magnetisch äquivalenten Kernen, weshalb an dieser Stelle nicht weiter auf den Unterschied eingegangen wird.

Gleichwohl ist der Dacheffekt ein erster Vorgeschmack darauf, dass Spektren leider nicht immer nach den hier gegebenen Regeln für Spektren 1. Ordnung interpretiert werden können²⁰. Spektren höherer Ordnung können nur noch berechnet werden. Sie geraten hier leicht in die Zwickmühle zwischen Spektroskopikern, die ziemlich schnell nur noch rechnen wollen und Laborpraktikern, die auch bei stark verzerrten Signalen möglichst noch nach Regeln 1. Ordnung interpretieren wollen.²¹ Als PraktikumssteilnehmerIn sollen Sie die Spektreninterpretation üben. Da im Grundpraktikum nur die Werkzeuge für Spektren 1. Ordnung zur Verfügung stehen, ist es ganz natürlich, dass auch Ihre Praktikumsassistenten so lange auf einer Zuordnung nach Regeln 1. Ordnung bestehen, wie etwas zu sehen ist, was mehr oder weniger entfernt danach aussieht.

Wir diskutieren dazu in Tabelle 7 noch einmal unsere Erwartungen für einen monosubstituierten Benzolkern (s.o.):

²⁰ Eine etwas ausführliche Diskussion über Spektren höherer Ordnung finden Sie in Kap 8.3

²¹ Es ist dabei nicht das eine richtig und das andere falsch: Ein Laborpraktiker will wissen, ob er das richtige Produkt erhalten hat. Der Spektroskopiker will ein grundsätzliches Verständnis für die Banden und interessiert sich daher für alle Feinheiten.

Kern	koppelt mit	Kopplungskonstante	erwartete Aufspaltung
A	B	8 Hz	d
B	A, C	8 Hz	t
C	B, B'	8 Hz	t

Tabelle 7: Kopplungen für monosubstituiertes Benzol

A' und **B'** verhalten sich analog zu **A** und **B** und geben die gleichen Signale. In Abb. 33 sehen Sie den Bereich der aromatischen Wasserstoffatome im Spektrum eines monosubstituierten Aromaten²². Vor allem das für **C** erwartete Triplet ist durch einen extremen Dacheffekt in zwar vorhersehbarer Weise, aber fast bis zur Unkenntlichkeit verzerrt. Erschwerend kommt hinzu, dass Fernkopplungen auftreten. Sie sind vor allem für **A**, bzw. **A'** recht gut zu erkennen, die beide eine Fernkopplung mit **B** bzw. **B'** haben (Siehe Tabelle 4). Der Umstand, dass ein gegebener Kern mit verschiedenen anderen Kernen koppeln kann und daraus auch unterschiedliche Kopplungskonstanten resultieren, ist ein neuer Aspekt, dem wir uns gleich im nächsten Kapitel zuwenden wollen. Für das Spektrum aus Abb. 33 kann man dazu aber schon jetzt feststellen, dass eine Auswertung der Fernkopplungen unmöglich ist.

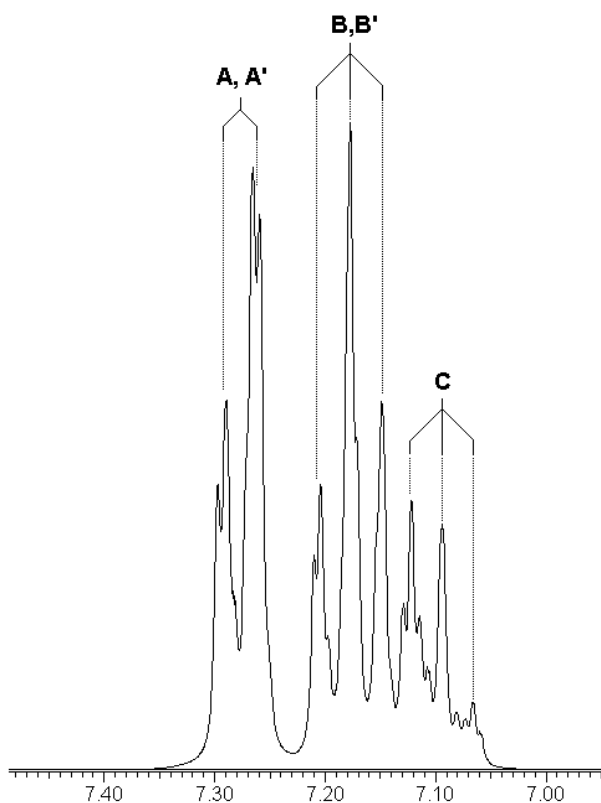


Abb. 33: Monosubstituiertes aromatisches System

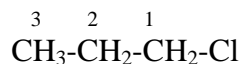
Als Ergebnis würden wir feststellen, dass die ortho-Kopplungen gerade eben noch erkennbar und auswertbar sind und es damit auch schon durch Ansehen des Spektrums und also ohne Rechnereien eindeutig belegbar ist, dass es sich um einen monosubstituierten Aromaten handelt. Wir werden im nächsten Kapitel leider auch noch feststellen müssen, dass es etwas leichtfertig war, für **B, B'** ein Triplet zu erwarten.

²² Gemessen wurde hier nicht Brombenzol, aber die Art des Substituenten ist für die hier getroffenen Feststellungen ohne Belang

8. Komplexere Signale

8.1. Kopplungen mit verschiedenen anderen Wasserstoffatomen

Wir diskutieren das ^1H -NMR-Spektrum des 1-Chlorpropan:



Wir erwarten eine durch den ziehenden Effekt des Chloratoms von links nach rechts zunehmende Entschirmung. Die Methylgruppe hat 2 Nachbarn, wir erwarten ein Triplett. Die Methylengruppe des C-Atoms 1 hat die gleichen beiden Nachbarn, wir erwarten also im tiefen Feld ebenfalls ein Triplett. Die mittlere Methylengruppe hat der Einfachheit halber zunächst einmal 5 Nachbarn und sollte also ein Sextett ergeben. Abb. 34 zeigt das Spektrum. Um den Effekt besser sichtbar zu machen, handelt es sich dieses mal nicht wie sonst um ein 250 MHz-Spektrum sondern um ein 90 MHz-Spektrum. Wir sehen die beiden Triplettts wie erwartet und das Signal in der Mitte scheint auch das erwartete Sextett zu sein. Alle Signale haben einen Dacheffekt, wobei das mittlere Signal den konkurrierenden Einflüssen zweier Kopplungspartner ausgesetzt ist und sich hinsichtlich der Richtung des Dacheffekts für den näheren Partner entscheidet, der den stärkeren Einfluss hat.

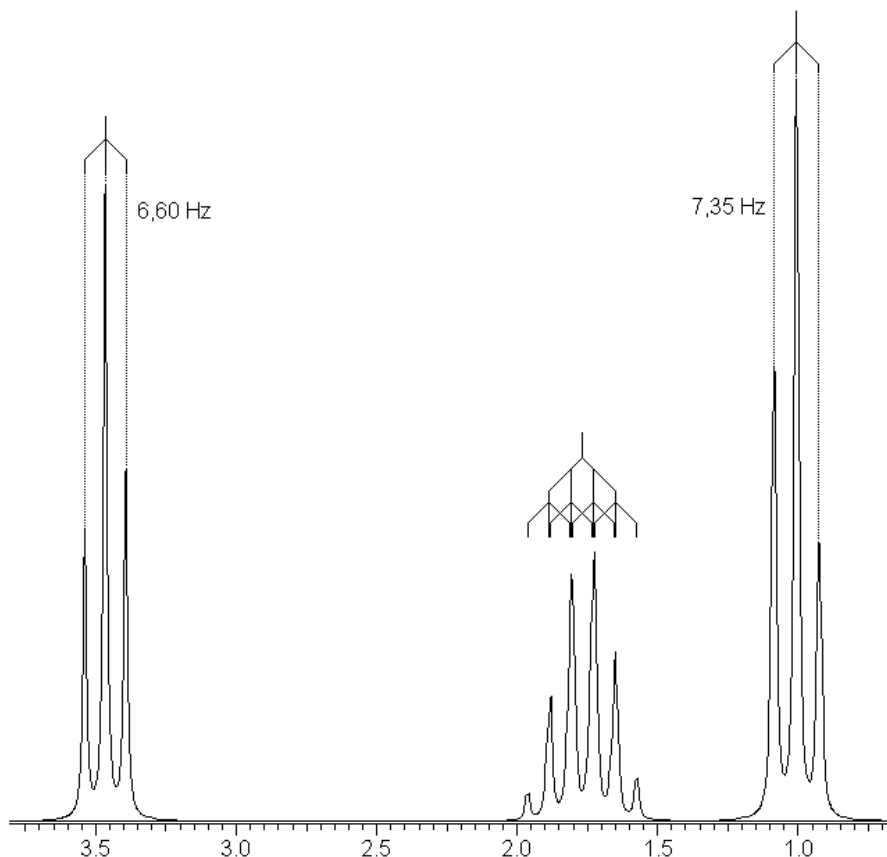


Abb. 34: ^1H -NMR-Spektrum von Chlorpropan (90 MHz)

Ist das mittlere Signal wirklich ein Sextett?

Wir betrachten dazu zunächst einmal die beiden Triplets. Und zwar **ganz genau!** Die Kopplungskonstante ist nicht die gleiche! Sie ist nur **fast** gleich groß! Es ist typisch für elektronenziehende Substituenten, dass sie die Kopplungskonstante etwas erniedrigen. So beträgt hier die Kopplungskonstante für das Triplet der Methylgruppe 7,35 Hz und für das Triplet der Methylengruppe nur 6,60 Hz!

Also war es ungenau, bei der Betrachtung der mittleren Methylengruppe die benachbarten Wasserstoffkerne alle über einen Kamm zu scheren! Vielmehr haben wir die Kopplungen einzeln zu betrachten. Wir lassen die Methylengruppe dazu in Gedanken nacheinander mit den jeweils gleichen Wasserstoffatomen koppeln. Wir beginnen mit den drei Wasserstoffatomen der Methylgruppe. Die Aufspaltung liefert ein Quartett. Jetzt „schalten“ wir die Aufspaltung der Methylengruppe des C-Atoms 1 dazu, was bedeutet, dass wir **jede** Bande des zunächst erhaltenen Quartetts noch einmal in ein Triplet aufspalten müssen. Da die Kopplungskonstanten nicht genau gleich groß sind, überlappen die erhaltenen Linien, wie aus der Abb. 34 ersichtlich, nicht exakt. In dem zugehörigen Signal sieht man davon auf den ersten Blick nichts²³, aber es ist aus prinzipiellen Erwägungen kein Sextett sondern ein

Triplet von einem Quartett!

Halten wir fest:

- Koppelt ein Satz von chemisch äquivalenten Kernen mit anderen Kernen, die untereinander nicht chemisch äquivalent sind, ist immer mit unterschiedlichen Kopplungskonstanten zu rechnen!

Wie entwickeln sich in diesem Fall die Bandenintensitäten? Wir untersuchen dazu das „Triplet von Quartett“ noch einmal zunächst für den Fall, dass sich die Kopplungskonstanten stark voneinander unterscheiden (Abb. 35):

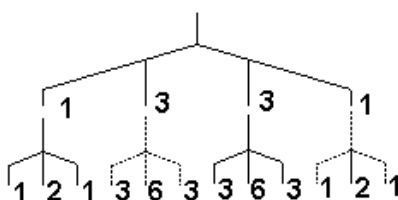


Abb. 35: Triplet von Quartett für den Fall stark unterschiedlicher Kopplungskonstanten

Wenn wir die Triplets an die 4 „Auslässe“ des Quartetts „andocken“, müssen wir berücksichtigen, dass die beiden mittleren „Auslässe“ 3-fach stärkere Signale liefern als die beiden äußeren. Die beiden mittleren Triplets müssen also ebenfalls 3-fach intensiver sein als die beiden äußeren Triplets. Heraus kommen 12 Linien mit einer Intensitätsverteilung, wie sie in der Abb. 35 wiedergegeben ist. Jetzt lassen wir die Kopplungskonstanten für beide Kopplungen gleich groß werden (Abb. 36):

²³ Auf den zweiten Blick erkennt man freilich schon, dass die einzelnen Banden ein bisschen asymmetrisch „verbeult“ sind. Insbesondere steht zu erwarten, dass die Bandenmaxima nicht äquidistant sind, was man freilich nur bei entsprechend genauer Ausmessung bei „prozessierten“ Spektren detektieren kann.

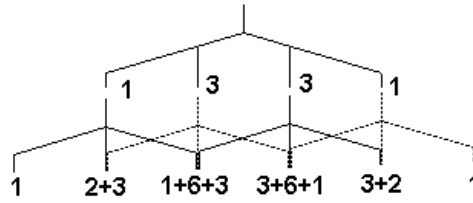


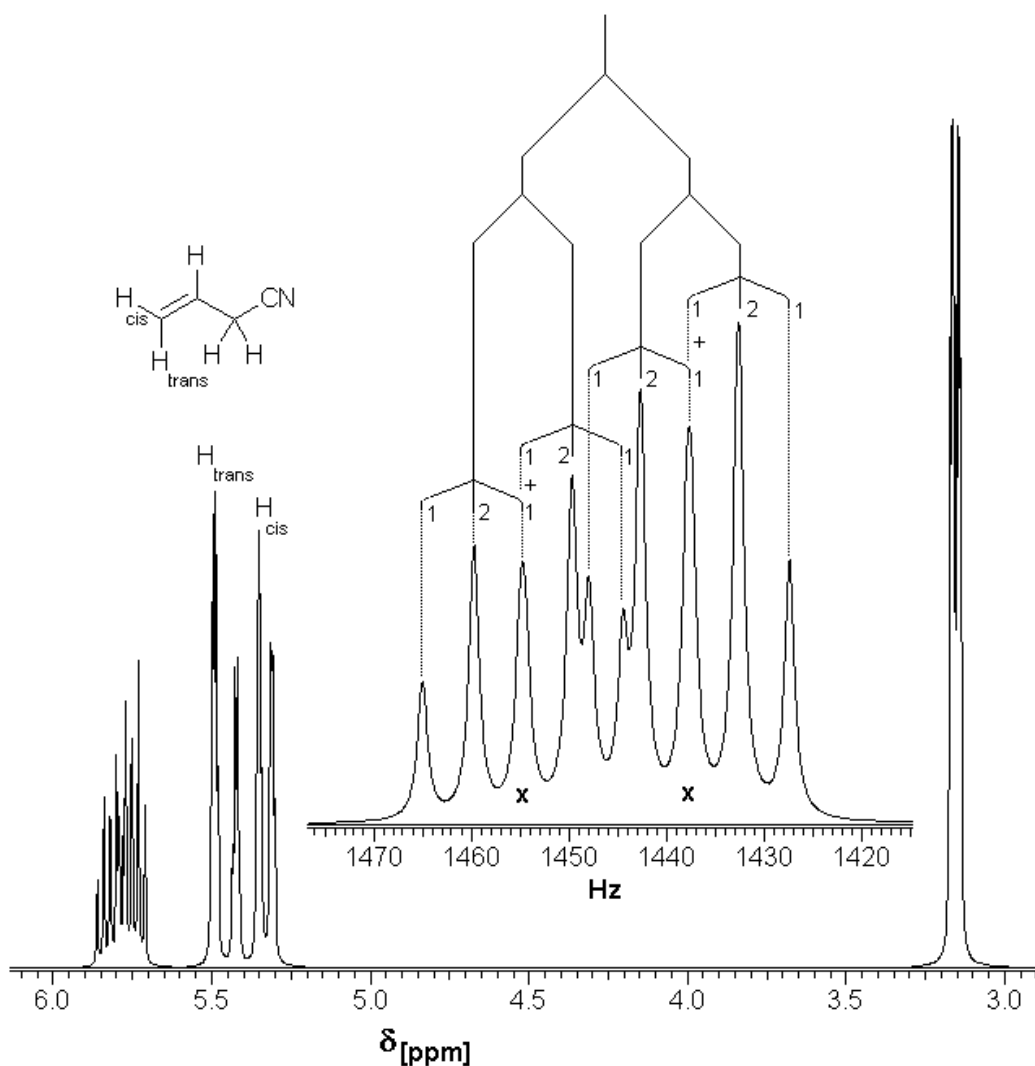
Abb. 36: Tripletts von Quartett für den Fall gleicher Kopplungskonstanten

Nunmehr fallen im mittleren Bereich mehrere resultierende Linien zusammen und die zuvor für die einzelnen Linien berechneten Intensitäten müssen aufsummiert werden. Bitte vollziehen Sie nach:

- Diese Aufspaltung liefert nur noch 6 Linien mit einem Intensitätsverhältnis von 1:5:10:10:5:1. Dies ist **exakt** die Intensitätsverteilung, die man auch für ein Sextett erwarten würde!

Wenn also beide Kopplungskonstanten *fast* gleich sind, sieht das Signal eben auch *fast* wie ein Sextett aus.

Es ist nicht die Ausnahme, sondern im Gegenteil eher der Normalfall, dass Signale von Wasserstoffkernen mit unterschiedlichen Kopplungskonstanten aufgespalten sind. Wir betrachten dazu das NMR-Spektrum des But-3-enitrils (Abb. 37). Wir orientieren uns dabei zunächst einmal grob und stellen fest, dass es die in Tabelle 8 benannten Signale gibt.


 Abb. 37: ¹H-NMR-Spektrum von But-3-enitril

δ [ppm]	Zuordnung
3,15	CH ₂ -Gruppe, die sowohl wegen der benachbarten Doppelbindung wie auch durch die Cyanidgruppe deutlich tieffeldverschoben ist. Man erkennt ein Dublett, was „irgendwie verrauscht“ aussieht. Das liegt daran, dass die Wasserstoffatome der Methylengruppe auch noch Fernkopplungen mit H _{cis} und H _{trans} eingehen und zwar bei beiden Wasserstoffen mit einer unterschiedlichen Kopplungskonstante (Siehe Tabelle 4).
5,33	H _{cis}
5,46	H _{trans}
	Die Unterscheidung dieser beiden Wasserstoffatome ist sehr leicht aufgrund der stark verschiedenen Kopplungskonstanten mit dem mittleren Wasserstoffatom möglich. (Siehe Tabelle 3) Auch diese Signale sind verrauscht, weil diese Wasserstoffkerne ihrerseits natürlich ebenfalls mit der Methylengruppe eine Fernkopplung eingehen aber auch – mit ähnlich kleiner Kopplungskonstante untereinander koppeln.
5,77	=CH- Dieses Wasserstoffatom koppelt mit H _{trans} , mit H _{cis} und der Methylengruppe

Tabelle 8: Zuordnung der Signale von But-3-enitril

Die Kopplungen aller Wasserstoffatome sind also komplex. Bis auf das mittlere =CH- sind dabei auch sehr kleine und damit schwer auswertbare Kopplungskonstanten im Spiel. Wir wenden uns dem Signal für das mittlere Wasserstoffatom zu, welches zu diesem Zweck in der Abb. 37 noch einmal gespreizt dargestellt ist. Sie dürfen und sollten an dieser Stelle eine auf den Angaben des Kapitels 6.2 beruhende Erwartungshaltung formulieren (Tabelle 9):

=CH- koppelt mit	Erwartete Aufspaltung	Erwartete Kopplungskonstante
H _{trans}	d	16 Hz
H _{cis}	d	10 Hz
-CH ₂ -	t	7 Hz

Tabelle 9: Erwartungen für die Feinstruktur der Banden von But-3-enitril

Zum Verständnis der tatsächlichen Aufspaltung des Signals bei 5,77 ppm ist das „Aufspaltungsbäumchen“ in Abb. 37 bereits eingezeichnet. Wie geht man vor, um es zu konstruieren? Es ist beliebig, mit welcher Kopplung beginnend Sie die Signale zusammenfassen wollen. Ratsam ist es jedoch, mit der größten Aufspaltung zu beginnen, weil Sie dann am meisten Banden zusammenfassen können und mit den wenigsten Linien „oben herauskommen“. Im gegebenen Beispiel ist die größte erwartete Aufspaltung ein Triplett mit einer Kopplungskonstante von ca. 7 Hz.

Wir hocken uns also auf die Bande ganz links und marschieren von dort so etwa 7 Hz nach rechts. Aha, dort ist ein zweites Signal und zwar sogar mit etwa doppelter Intensität, wie wir das vom mittleren Signal eines Triplets ja auch erwarten würden. Um den gleichen Betrag noch einmal nach rechts finden wir wieder ein Signal – allerdings ein bisschen zu groß²⁴, was wir uns erst einmal als Problem merken müssen. Weil das gesamte Signal erkennbar symmetrisch ist, machen wir das gleiche auch auf der rechten Seite und finden, mit der rechten Bande beginnend ebenfalls ein Triplett – dieses Mal mit einer zu großen linken Bande.

Wir überlegen, dass wir nach den theoretischen Erwartungen mit 4 Linien „oben herauskommen“ müssen, weil wir ja noch zwei Mal eine Dublettaufspaltung zusammenfassen müssen. Wir haben bisher nur 2 Triplets entdeckt, die oben jeweils eine Linie liefern. Mit ein bisschen suchen und schieben gelingt es uns, dieses Mal näher bei der Mitte des Signals weitere 2 Mal **exakt die gleiche** Tripletaufspaltung auf die Banden des Signals zu legen, wobei sich gleichzeitig das zuvor im Hinterkopf gespeicherte Problem auflöst: Die betreffenden, im Spektrum mit „x“ gekennzeichneten Banden bestehen in Wirklichkeit aus 2 überlagerten Banden! Also müssen diese Banden entsprechend größer ausfallen. Die 4 resultierenden Linien lassen sich nunmehr leicht weitere 2 Male, nämlich für die olefinische *cis* und *trans*-Kopplung zusammenfassen.

Mit dem Aufspaltungsbäumchen über den Signalen kann man ganz prima nachvollziehen, wie das Signal zustande kommt, nicht wahr? Assistenten können an dem Aufspaltungsbäumchen auch prima erkennen, ob Praktikanten das NMR-Spektrum richtig gedeutet haben. Deshalb verlangen die Assistenten in den Protokollen alle das Einzeichnen der Aufspaltungsbäumchen!

Es bleibt noch das Problem, wie die Kopplungskonstanten aus dem komplexen Signal abgelesen werden sollen. Sie würden einen viel zu großen Fehler machen, wenn Sie die Kopplungskonstanten direkt aus Ihrem Aufspaltungsbäumchen bestimmen wollten, weil sich dort nämlich alle Ungenauigkeiten beim Zeichnen immer weiter fortpflanzen und größer werden, je

²⁴ Für ein Triplett würden wir ja wieder die einfache Intensität erwarten.

höher Sie in Ihrer Zeichnung ablesen wollen. Besser ist es, die Kopplungskonstanten direkt aus den Bandenabständen abzulesen, wozu Sie in Abb. 38 ein paar Vorschläge erhalten:

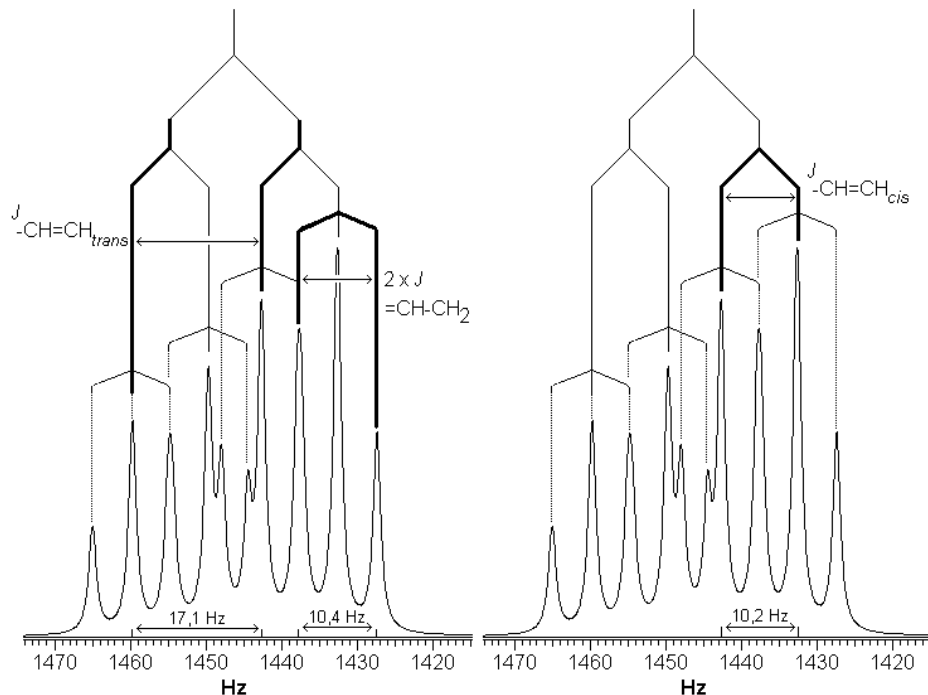


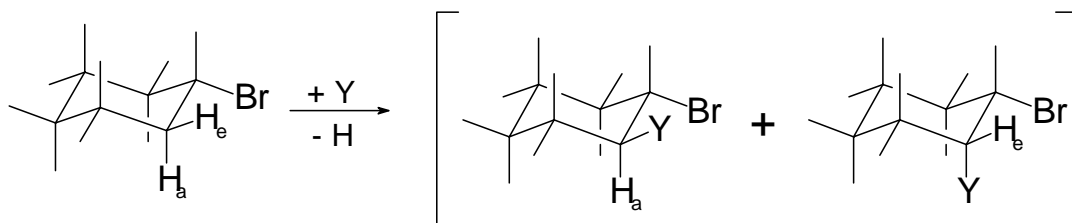
Abb. 38: Ablesen der Kopplungskonstanten aus dem Spektrum von But-3-enitril

Beachten Sie, dass es mehrere Möglichkeiten gibt, eine bestimmte Kopplungskonstante abzulesen! Die Kopplungskonstante für die Triplettaufspaltung ist der besseren Genauigkeit halber durch Ausmessen der äußeren Banden eines Triplets bestimmt worden. Die erhaltenen 10,4 Hz müssen also noch durch zwei geteilt werden und ergeben dann 5,2 Hz. Die zunächst veranschlagten 7 Hz stellen sich im Nachhinein auch als etwas leichtfertig prognostiziert heraus, weil dieser Wert nach Kap. 6.2 für gesättigte Alkylketten gilt. Wie wir außerdem bereits wissen, tut die elektronenziehende Nitrilgruppe ihr übriges, um die Kopplungskonstante zu verkleinern.

8.2. Diastereotope Kerne

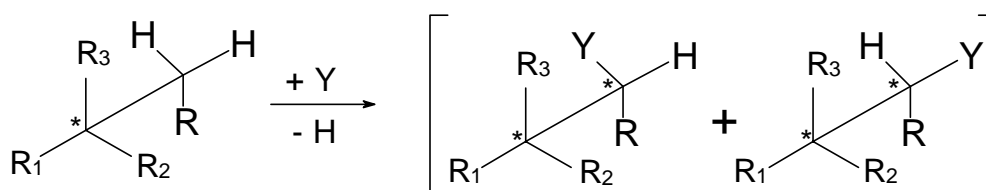
2 Wasserstoffatome sind zueinander diastereotop, wenn beim alternierenden Austausch dieser Wasserstoffatome gegen einen beliebigen Testsubstituenten „Y“ Diastereomere erhalten werden.²⁵ Diesen Satz verstehen Sie vermutlich auch nach dem zweiten Mal Lesen noch nicht so ganz richtig – aber keine Angst: Durch die nachfolgenden Beispiele wird der Sachverhalt schnell klar. Wir diskutieren dazu zunächst einen trivialen anmutenden Fall und tauschen in Bromcyclohexan bei den beiden indizierten Wasserstoffatomen wie beschrieben gegen einen Testsubstituenten aus (Abb. 39):

²⁵ Dieser Austausch muss nicht experimentell vollzogen werden sondern nur als Gedankenexperiment auf dem Papier.


Abb. 39: Diastereotope Wasserstoffatome in Bromcyclohexan

Die erhaltenen Produkte sind Diastereomere – also sind H_a und H_e zueinander diastereotop. Das bedeutende an dieser Feststellung ist, dass diastereotope Wasserstoffatome nicht äquivalent sind, also im NMR-Spektrum eine unterschiedliche chemische Verschiebung haben und miteinander koppeln können!

Das haben Sie sich vielleicht bei dem o.a. Beispiel des Bromcyclohexans sowieso schon gedacht, denn schließlich indiziert man in solchen Sesselstrukturen die Substituentenpositionen nicht umsonst mit „axial“ und „equatorial“. Folgendes Beispiel zeigt aber, dass es auch andere Fälle gibt, bei denen Sie vorher vermutlich nicht spontan erkannt hätten, dass die H-Atome nicht äquivalent sind. Wir untersuchen dazu die Umgebung eines chiralen C-Atoms (Abb. 40):


Abb. 40: Diastereotope Wasserstoffatome in Nachbarschaft zu einem chiralen C-Atom

Einer der 4 verschiedenen Substituenten des vorderen C-Atoms möge in α -Stellung die in der Sägebockdarstellung nach hinten zeigende Methylengruppe enthalten. Das Problem: Beim Austausch eines der beiden Wasserstoffatome der Methylengruppe entsteht ein zweites chirales Zentrum! Die beiden möglichen Substitutionen mit dem Testsubstituenten liefern also ein R- und ein S-konfiguriertes Isomer.²⁶ Da an dem vorderen Asymmetriezentrum nichts verändert wird, sind die beiden Produkte Diastereomere! Die beiden Wasserstoffatome der Methylengruppe sind also zueinander diastereotop und können also auch eine unterschiedliche chemische Verschiebung haben und miteinander koppeln. In der Tat tritt der Diastereotopieeffekt vor allem in der Nachbarschaft asymmetrischer C-Atome auf!²⁷

Wir untersuchen dies am Beispiel des 1,2-Dibrom-1-chlorethans (Abb. 41).

²⁶ Es ist unerheblich, an welcher Stelle der fiktive Testsubstituent welches Isomer liefert. Wichtig ist allein, dass immer R- und S-Isomer möglich sind.

²⁷ Es muss sich dabei keineswegs um eine enantiomerenreine Verbindung handeln. Vielmehr zeigen auch Racemate den Effekt.

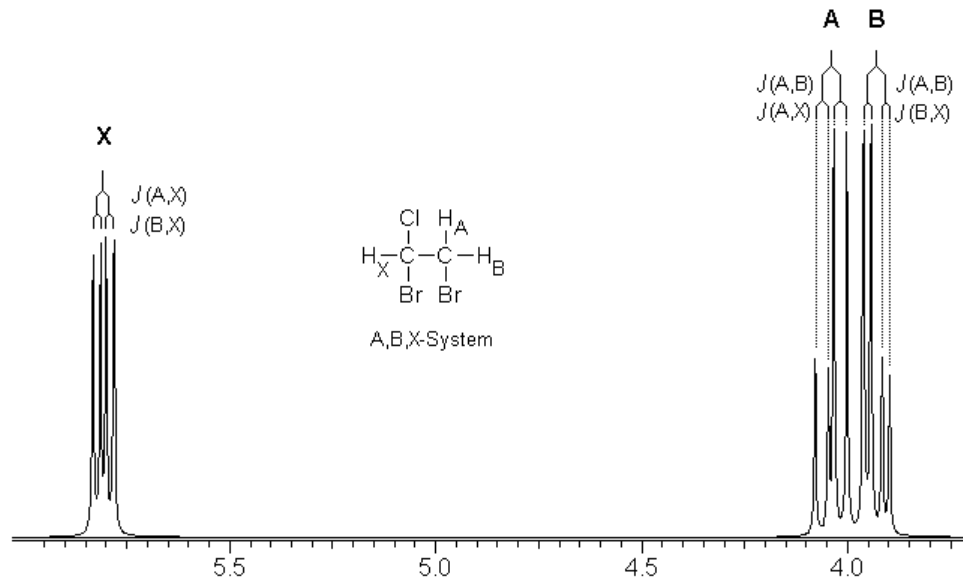


Abb. 41: ^1H -Nmr-Spektrum von 1,2-Dibrom-1-chlorethan

Statt eines Triplets für H_X und eines Dubletts für H_A, H_B treten hier sog. Doppeldubletts (Dublett von Dublett) auf: Jeder Wasserstoffkern koppelt mit den jeweils anderen beiden Kernen. Beachten Sie dazu, dass im Spektrum jede Kopplung jeweils 2 Mal vorkommen muss!

8.3. Spektren höherer Ordnung

Mit Spektren höherer Ordnung müssen Sie umso eher rechnen, je enger Signale beieinander stehen. Kennzeichnend für ein Spektrum höherer Ordnung ist nicht allein der Umstand, dass sich einzelnen Banden aufgrund räumlicher Enge überdecken, sondern vielmehr, dass es Bandenaufspaltungen gibt, die Sie sich nach den hier besprochenen Regeln 1. Ordnung nicht mehr erklären können. Zur Verdeutlichung des Sachverhalts ist in Abb. 42 das Spektrum von 2,4-Hexadien wiedergegeben.

Sie erkennen zwar bei 1,65 ppm noch so ungefähr das erwartete Dublett für die Methylgruppe, aber die Signale für die olefinischen Wasserstoffkerne sind ganz eindeutig höherer Ordnung. Nach Regeln 1. Ordnung würden Sie für H_A und $\text{H}_{A'}$ ein Dublett mit 16 Hz für die olefinische *trans*-Kopplung mit H_B bzw. $\text{H}_{B'}$ erwarten. Sie sehen zwar bei 5,94 ppm ein Signal mit 2 intensiven Banden im Abstand von ca. 16 Hz, aber es gibt eben noch etliche weitere Banden, die für eine Zuordnung nach Regeln 1. Ordnung „zu viel“ sind. Vollends unübersichtlich wird die Lage für H_B und $\text{H}_{B'}$, die nach unseren bisherigen Erfahrungen ein Quartett für die Kopplung mit den Methylgruppen und ebenfalls das Dublett für die olefinische Kopplung geben sollten, stattdessen jedoch ein **Multiplett** bei 5,47 ppm ergeben²⁸.

²⁸ Wenn man bei einem Multiplett nicht mal die Signalmittle erkennen kann, ist es zweckmäßiger, die Breite des Signals anzugeben, in diesem Beispiel also 5,35 – 5,58 ppm

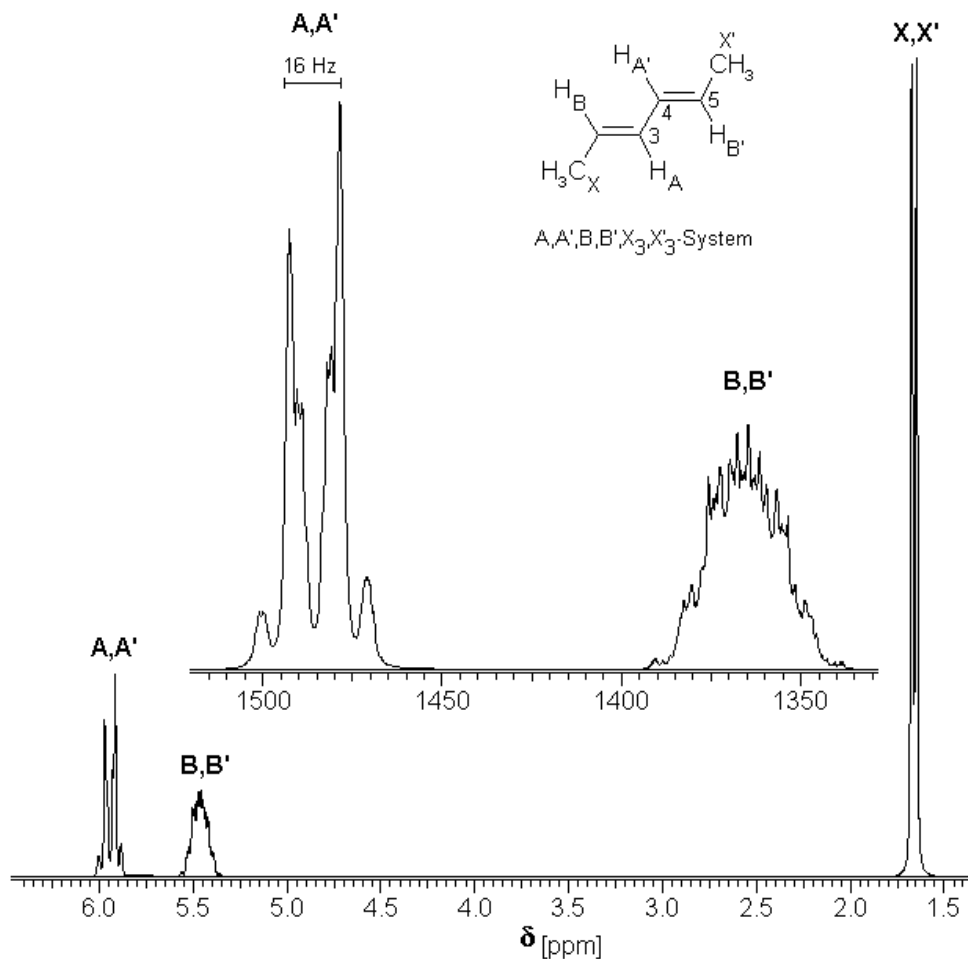


Abb. 42: ¹H-NMR-Spektrum von 2,4-Hexadien (Ausschnitt)

Faustregel:

- Wenn es Ihnen nicht gelingt, ein Aufspaltungsbäumchen über das Signal zu legen, dann haben Sie entweder noch zu wenig Übung im Interpretieren von NMR-Spektren oder das Signal ist von höherer Ordnung.

Wenn Sie den Frust vermeiden wollen, stundenlang über die Auswertung eines Spektrums herumzubrüten, was sich sowieso nicht auswerten lässt, brauchen Sie so viel Übung, dass Sie souverän erkennen können, ob es sich bei einem Signal um ein Multiplett handelt. Beachten Sie, dass Multipletts auch eine „schöne“ Symmetrie haben können und nicht unbedingt aus einem kakophonischem Bandensalat bestehen müssen.

9. Spektrenaufnahme

9.1. Probenvorbereitung

Proben werden in Lösung vermessen. Es verwundert nicht, dass die verwendeten Lösemittel bei der Aufnahme von ¹H-NMR-Spektren selbst keine Wasserstoffatome haben dürfen. Man weicht deshalb auf – teure – deuterierte Lösemittel aus. Die Preise bestimmen sich nach Grad der Reinheit (=Deuterierungsgrad) und Art/Anzahl der durch Deuterium zu ersetzenden Wasserstoffatome. Deuteriertes Chloroform ist mit Preisen in der Größenordnung von 1 €/ml

relativ preiswert, Ethanol-d₆ kostet etwa das 50-fache. Deuteriertes Chloroform ist damit das Standardlösemittel zur Aufnahme von NMR-Spektren. Wo nötig wird im Praktikum zusätzlich deuteriertes Dimethylsulfoxid (DMSO) (ca. 3 €/ml) verwendet. DMSO löst polare Verbindungen besser. Es hat überdies die Eigenschaft, den Protonenaustausch von OH-Gruppen zu verlangsamen, weshalb es bei Wahl dieses Lösemittels eher möglich ist, dass auch Kopplungen mit OH-Wasserstoffkernen auftreten.

Bei unbekanntem Löslichkeitsverhalten prüft man zur Kostenersparnis zuerst im nicht deuterierten Lösemittel. Das Probenvolumen beträgt 0,5 ml. Darin sollten sich 20 mg der Substanz lösen, um ein brauchbares Spektrum zu erhalten. Die Aufnahme eines NMR-Spektrums benötigt damit relativ viel Material, welches allerdings bei Bedarf nach der Messung aus der Lösung auch wieder zurückgewonnen werden kann. Die Substanz muss vollständig gelöst sein! Jede Art von Feststoff – auch in der Lösung mit herumschwimmende Filterpapierschnitzel beeinträchtigen die Homogenität des Magnetfeldes! Notfalls muss filtriert werden.

Gemessen wird in einem speziellen Röhrchen, welches wie ein sehr schmales Reagenzglas aussieht. Die Füllhöhe muss 4 bis 4,5 cm betragen. Ist sie zu niedrig, kann kein homogenes Magnetfeld in der Probe erzeugt werden. Die Röhrchen werden mehrfach verwendet und müssen deshalb nach Gebrauch gereinigt werden. Spülen Sie mit Aceton gründlich durch. Eine endgültige Reinigung ist aufwändig. Vor allem muss zum Schluss das Aceton sorgsam im Vakuum ausgeheizt werden, weil es sonst auch nach Tagen noch im Röhrchen nachweisbar bleibt. Geben Sie verwendete und gereinigte Röhrchen bei den Assistenten ab!

Verfahren Sie zum Präparieren des NMR-Röhrchens nach der gesonderten Anleitung. Insbesondere kommt es darauf an, die Vorratsflasche mit dem deuterierten Lösemittel nicht zu kontaminieren! Wenn Sie mit einer Pipette transferieren und dabei die Pipette abwechselnd in Probenflasche und NMR-Röhrchen tauchen, machen Sie genau das falsch!!

Weitere beliebte Fehler:

- Wenn Sie die Lösung direkt im NMR-Röhrchen ansetzen, vergessen Sie nicht zu schütteln, um eine gleichmäßige Lösung zu erhalten. Sie kriegen sonst ein unauswertbares Spektrum!
- Wenn Sie kein Filzstiftspektrum erhalten wollen, dann beschriften Sie das NMR-Röhrchen am oberen Ende und nicht im Bereich der Probe.

9.2. Betriebsfrequenz des Spektrometers

Warum ist es ein Fortschritt und nicht nur Gigantomanie, Spektrometer mit immer höheren Frequenzen und also auch immer höheren magnetischen Flussdichten zu bauen? Einen der Gründe kennen Sie bereits aus Kap. 2.2: Je höher die magnetische Flussdichte, um so größer der Besetzungsunterschied zwischen Kernen mit parallelen und antiparallelem Spin und umso höher deshalb die Empfindlichkeit. Viele Kerne werden durch diese Steigerung der Empfindlichkeit überhaupt erst messbar. Der zweite wichtige Grund ist die Steigerung der Auflösung. Wir betrachten dazu zunächst ein 100-MHz-Spektrum des Glycerins (Abb. 43) und stellen dabei fest, dass außer dem leicht detektierbaren OH-Signal alles andere nur ein Multiplett ist.

Das 500-MHz-Spektrum der gleichen Verbindung sieht vollkommen anders aus (Abb. 44)!

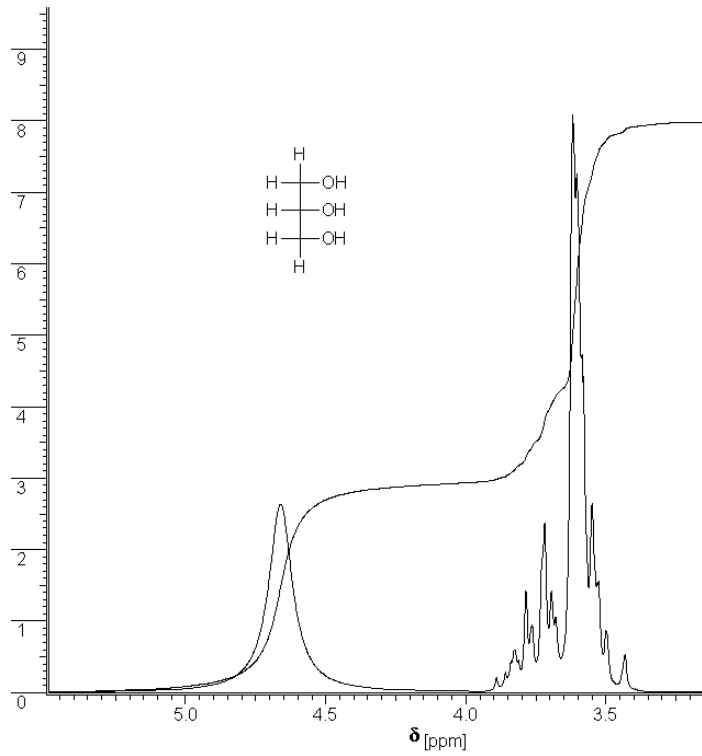


Abb. 43: 100-MHz-¹H-NMR-Spektrum von Glycerin

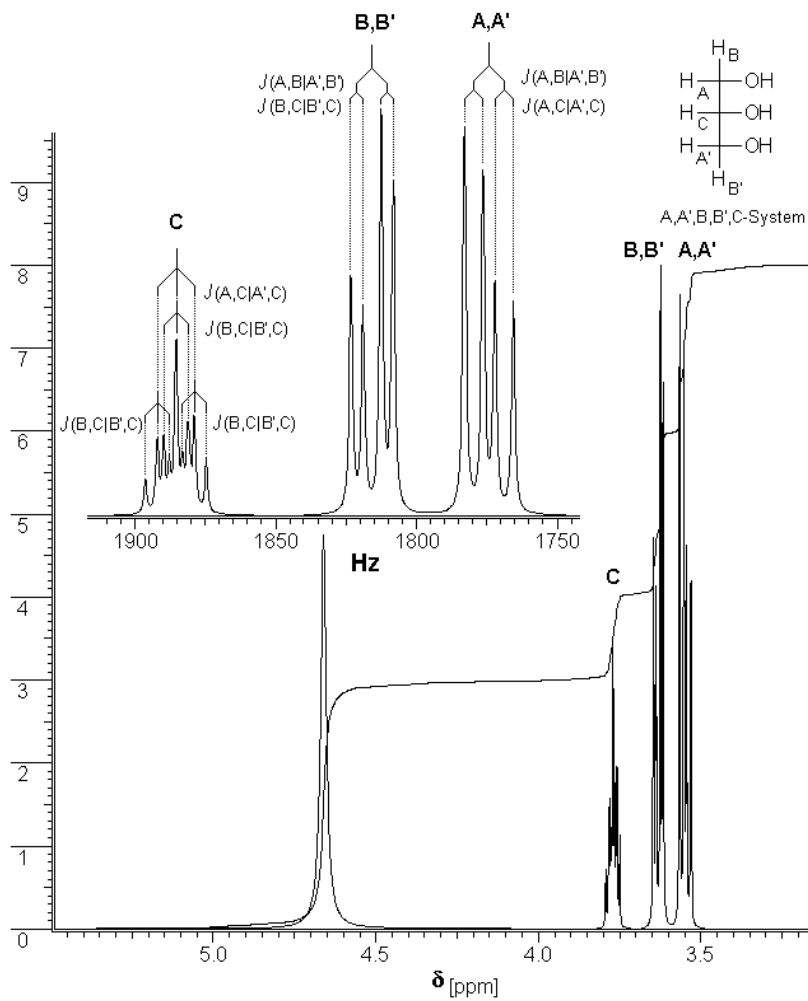
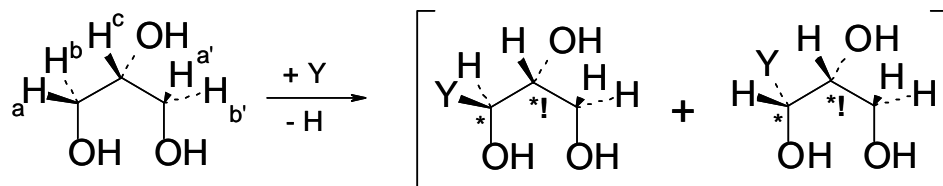


Abb. 44: 500-MHz-¹H-NMR-Spektrum von Glycerin

Hier sind die Signale deutlich voneinander abgegrenzt und fordern zur Interpretation heraus. Wir nutzen das aus, um noch ein wenig die Spektreninterpretation zu üben:

Überraschenderweise sind die Wasserstoffkerne der beiden Methylengruppen nicht äquivalent. Sie sind diastereotop! Wendet man nämlich die in 8.2 gegebene Handlungsvorschrift an, nach der jedes der zu untersuchenden Wasserstoffatome nacheinander gegen den Testsubstituenten Y getauscht wird, so wird nicht nur das C-Atom der Methylengruppe optisch aktiv sondern mittelbar auch das zentrale C-Atom!



Machen Sie sich selbst klar, dass es unter den 4 möglichen Produkten jeweils 2 Enantiomerenpaare (RR/SS bzw. RS/SR) gibt, die unter NMR-Standardbedingungen nicht unterscheidbar sind. RR und SS sind aber diastereomer zu RS und SR. Die Wasserstoffkerne der beiden Methylengruppen koppeln also jeweils untereinander (Dublett) und mit H_C (Dublett) (Siehe Abb. 44). H_C koppelt mit H_A , $H_{A'}$, H_B und $H_{B'}$, wobei aber die Kopplungskonstanten paarweise gleich sind. Es gibt also nur zwei Kopplungskonstanten mit jeweils 2 äquivalenten Wasserstoffkernen, weshalb die Aufspaltung hier ein Triplett von einem Triplett ist.

Wir sind etwas vom Thema abgekommen und haben noch einmal die Interpretation eines nicht ganz so einfachen NMR-Spektrums geübt. Vor allem haben wir aber festgestellt, dass eine Erhöhung der Betriebsfrequenz dazu führen kann, dass Spektren höherer Ordnung auf Spektren 1. Ordnung zurückgeführt und damit einfacher interpretiert werden können. Der Effekt ist der, dass die Signalaufspaltungen auf der ppm-Skala bei höherer Frequenz nicht mehr so viel Raum beanspruchen²⁹. Sie drängen sich zusammen, der Informationsgehalt pro ppm auf der δ -Skala wird dichter. Auch zufällige Überlagerungen von Signalen werden dadurch weniger wahrscheinlich.

Wir haben bisher immer sehr lapidar von „irgendeiner“ magnetischen Flussdichte gesprochen. Sie sollten wissen, dass die benötigten magnetischen Flussdichten **gigantisch** sind. Frühere 60-MHz-Spektrometer kamen noch mit einem Permanentmagneten aus. 100-MHz-Geräte, die auf konventionelle Weise mit Spulen magnetische Felder erzeugt haben, waren stromfressende und hohe Verlustwärme erzeugende Ungetüme. Der Quantensprung wurde durch die Nutzung supraleitender Technik möglich. Moderne Magneten für Standard NMR-Spektrometer haben nur noch etwa die Abmessung eines Badeofens. Heutige Routine-NMR-Spektrometer arbeiten mit 250 MHz, 500 MHz sind gehobener Standard, was darüber hinausgeht, ist derzeit die Spitzenklasse. Die Supraleitung erfordert freilich eine Kühlung mit flüssigem Helium, welches einen Siedepunkt von 4 K hat. Da Helium sehr teuer ist, wird abdampfendes Helium erneut verdichtet und im Kreislauf geführt. Um außerdem die Abdampftrate möglichst gering zu halten, wird in einem äußeren Kühlmantel zusätzlich mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Der Betrieb eines NMR-Spektrometers erfordert also eine nicht gerade billige Flüs-

²⁹ Das können Sie sich auch theoretisch klar machen. Die chemische Verschiebung haben wir in Kap. 3.2 als eine relative Änderung z.B. des Magnetfeldes definiert. Der Kernspin war aber gemäß Kap. 6.2 eine absolute und stets gleichbleibende Größe, deren in Beziehung zum Magnetfeld gesetzter relativer Betrag aber umso kleiner wird, je stärker das Magnetfeld ist.

siggasversorgung als Peripherie. Wenn Sie im Institut Mitarbeiter sehen, die große Dewar-gefäße auf Rollwagen durch die Gegend schieben, so wissen Sie jetzt, dass hier gerade Nachschub für die NMR-Spektrometer geholt wird.

Mit der Nutzung der Supraleitungstechnologie ist auch das bedeutendste Betriebssicherheitsproblem eines NMR-Spektrometers verknüpft: Kommt es infolge eines Fehlers zu einem Verlust der Supraleitung – man sagt dann: Der Magnet „quencht“ – erzeugen die auch hier sehr starken Ströme plötzlich eine starke Verlustwärme, die zu einem starken Verkochen des flüssigen Stickstoffs führt, der dadurch explosionsartig spritzend aus dem Spektrometer getrieben wird.

9.3. Aufnahmetechnik moderner NMR-Spektrometer

Wir sind bisher immer davon ausgegangen, dass die Aufnahme eines NMR-Spektrums in der Weise erfolgt, dass entweder die Frequenz oder das Magnetfeld variiert wird. Moderne Geräte arbeiten aber nach der Pulstechnik. Hierbei wird ein Frequenzband eingestrahlt, welches alle Kerne einer Atomsorte gleichzeitig anregt. Gemessen wird das Abklingverhalten der angeregten Kerne und man erhält also eine Abklingkurve, die FID heißt (**F**ree **I**nduction **D**ecay) (Abb. 45)



Abb. 45: FID eines NMR-Spektrums

Diese Abklingkurve wird durch die sog. Fourier-Transformation in das gewohnte Spektrum umgerechnet. Dass so etwas möglich ist, können Sie sich anhand der folgenden Analogie vorstellen:

Denken Sie sich ein kaputtes Klavier – also ein Klavier, bei dem nur noch ein paar Saiten vorhanden sind. Um festzustellen, welche Töne noch funktionieren, können Sie alle Tasten des Klaviers der Reihe nach betätigen. Immer, wenn Sie einen Ton hören, wissen Sie: Die entsprechende Saite ist noch vorhanden und intakt. Dies entspricht dem scannenden Spektrometer. Sie können aber auch anders verfahren, indem Sie nämlich unten auf das Pedal des Klaviers treten, damit alle Dämpfer von den Saiten abgehoben werden und dann mit einem Hämmerchen zart gegen das Gehäuse klopfen. Dadurch werden alle Saiten zum Schwingen angeregt und produzieren einen abklingenden Ton. Im Prinzip ist das genau das gleiche, was Sie in der Abb. 45 sehen! Insbesondere steckt in diesem Ton genau die gesuchte Information, nämlich welche Saiten noch in Ordnung sind. Würden Sie diesen Ton aufnehmen und damit einen Computer füttern, könnte der Ihnen mittels der Fourier-Transformation – was ein prinzipiell sehr aufwändiges Verfahren ist, bei der Leistungsfähigkeit heutiger Rechner aber

bereits mit einem gewöhnlichen PC blitzartig erfolgt – die Frequenzen berechnen, aus denen die Abklingkurve besteht.

Als einen ersten Vorteil des Pulsverfahrens halten wir fest, dass das Pulsen erheblich schneller zu einem Spektrum führt als das früher gebräuchliche Sweep-Verfahren. Man kann diesen Vorteil nutzen, gleich mehrere Pulse nacheinander auf die Probe abzufeuern und die erhaltenen Abklingkurven aufzusummieren. Dabei verbessert sich das Signal-/Rauschverhältnis mit \sqrt{n} , wobei n die Anzahl der Pulse ist. Letztlich führt auch dies dazu, dass verdünntere Lösungen oder Kerne mit geringer Empfindlichkeit gemessen werden können.

Die Pulstechnik hat freilich auch ihren Preis: Aus verschiedenen Gründen sind die Signalstärken bei Messungen im Routinebetrieb nicht mehr so genau mengenproportional zur Anzahl der gemessenen Kerne. Fehler bei den Integralen von 10 % - im Einzelfall auch noch etwas mehr muss man dafür also in Kauf nehmen. Mit höherem Aufwand kann man auch mit der Pulstechnik integralgenaue Spektren erhalten. Im Routinebetrieb bleibt es bei einer Kompromisslösung zwischen Messgenauigkeit und Zeitgewinn.

Moderne NMR-Spektrometer verwenden eine ganze Reihe von Kniffen, um das Magnetfeld so konstant wie möglich zu halten.

- Neben dem Hauptmagneten gibt es kleine Zusatzspulen, die kleine in verschiedene Raumrichtungen zeigende Magnetfelder erzeugen können und mit denen man Inhomogenitäten des Magnetfeldes korrigieren kann. Das Einstellen dieser Magnetfelder heißt „shimmen“³⁰ Heutzutage können NMR-Spektrometer auch automatisch „shimmen“.³¹
- Bei der Messung rotiert das Probenröhrchen mit einer Frequenz von 20 bis 30 Hz. Da der Absorptionsvorgang langsam ist, „sehen“ die Kerne nur das mittlere Feld, welches sie beim Rotieren auf ihrer Kreisbahn erfahren.
- Zur Messung wird in den Prozessrechner eingegeben, welches Lösemittel verwendet wurde. Das Spektrometer überwacht dann während der Messung im Hintergrund die Deuteriumsignale des Lösemittels. Das hat zweierlei Vorteile: Zum einen regelt das Spektrometer selbsttätig jedes Abdriften des Deuteriumsignals nach, indem es ständig nach dessen Signalspitze sucht und so die zeitliche Konstanz der Messparameter sichert. Das dazu verwendete Deuteriumsignal des Lösemittels heißt LOCK-Signal. Zum anderen ist durch die Bestimmung des LOCK-Signals bereits ein Fixpunkt für die Kalibrierung des ¹H-Spektrums gegeben: Obwohl das LOCK-Signal an vollkommen anderer Stelle erscheint, ist der Abstand des LOCK-Signals z.B. zum TMS-Signal genauestens bekannt. Hat man also das LOCK-Signal detektiert, weiß man auch ohne TMS ganz genau, wo das TMS-Signal erscheinen müsste, wenn denn TMS zugegeben worden wäre. Wundern Sie sich also nicht, wenn Sie ein NMR-Spektrum sehen, welches bei 0 ppm gar kein TMS-Signal hat! Die Zugabe von TMS ist heutzutage nicht mehr notwendig. Für ein LOCK-Signal benötigt man ein deuteriertes Lösemittel. Dagegen konnte man mit früheren Geräten, die die LOCK-Technik noch nicht kannten, sehr preiswert mit z.B. Tetrachlormethan als Lösemittel messen. Es ist auch dieses LOCK-Signal, welches beim „shimmen“ verwendet wird.

³⁰ Im Englischen wird das Verb „to shim“ im Maschinenbau verwendet und bedeutet dort so viel wie: „Mit Distanzscheiben ausgleichen“. „Shimmen“ ist natürlich „Denglisch“.

³¹ Im Prinzip ist das ganz einfach: Das Spektrometer „streicht“ über dem beobachteten Signalmaximum beständig hin und her wie die Wespe beim Landeanflug auf die Wurst. Gute Homogenität des Magnetfeldes führt zu scharfen - wegen der gleichbleibenden Peakfläche also zu hohen Signalen. Beim „shimmen“ wird also einfach die maximale Signalhöhe gesucht.

9.4. Artefakte

Da die Deuterierung eines Lösemittels nur mit einer endlichen Reinheit möglich ist, gibt es immer auch einen kleinen Anteil nicht deuterierter Moleküle. Das führt dazu, dass in einem NMR-Spektrum immer auch mit Banden des Lösemittels zu rechnen ist. Diese sind weniger störend, wenn sich genügend Substanz in der Lösung befindet, weil dann die Relation Proben-signal zu Lösemittelsignal günstiger ist. Häufiger Artefakt sind auch Aceton (vom Reinigen des Röhrchens) oder Wasser.

Die nachfolgende Tabelle 10 nennt die Signallagen einiger Lösemittel:

Lösemittel	Signal bei δ [ppm]
Chloroform	7,24
Dimethylsulfoxid (DMSO)	2,49
Aceton	2,04
Aceton (als Verunreinigung in CDCl_3)	2,17
Wasser (in CDCl_3)	1,55
Wasser (in DMSO)	3,30

Tabelle 10: Chemische Verschiebung für die ^1H -NMR-Signale verschiedener Lösemittel

10. Wie geht es weiter?

Mit dem Verständnis der in diesem Skript gegebenen Grundlagen sollten Sie ^1H -NMR-Spektren kleiner Moleküle interpretieren können. Für die Untersuchung komplexerer Molekülstrukturen stehen diverse fortgeschrittene NMR-Untersuchungstechniken zur Verfügung. Insbesondere mit der in Kapitel 9.3 beschriebenen Pulstechnik versteht man es heute, durch komplexe Abfolge von Pulsen aus verschiedenen Richtungen und mit verschiedenen Zeitfenstern mit den Kernen geradezu zu jonglieren und dabei viele Dinge (besser) sichtbar zu machen. Die meisten dieser Techniken erfordern zum Verständnis einen deutlich tieferen Einstieg in die Theorie. Dies ist nicht mehr Thema dieses Skripts, sondern einschlägiger Lehrbücher. Die folgenden exemplarischen Angaben beschränken sich auf eine glossarische Auflistung, die Appetit auf mehr machen soll.

Einstrahlexperimente

Strahlt man bei der Aufnahme eines Spektrums zusätzlich die Resonanzfrequenz eines Kerns ein, so verkürzt man die Lebensdauer der Anregung dieses Kerns. Er vollführt dann Anregung und Relaxation in so schnellem Wechsel, dass die benachbarten Kerne nur noch seinen gemittelten Zustand sehen. Ergebnis: Alle Kopplungen mit diesem Kern verschwinden. Dies kann man z.B. zur Spektrenvereinfachung nutzen oder zur Feststellung, welcher Kern mit welchen anderen Kernen koppelt.

^{13}C -NMR-Spektroskopie

^{13}C -NMR-Spektroskopie ist heutzutage ein Routineverfahren, obwohl die natürliche Häufigkeit des Isotops ^{13}C gemäß Tabelle 1 lediglich etwa 1,1 % beträgt und auch das magnetische Moment kleiner ist als beim Wasserstoffkern. Neu in diesem Zusammenhang ist, dass auch heteronukleare Kopplungen auftreten. Im ^1H -NMR-Spektrum sehen Sie von der ^{13}C - ^1H -Kopplung nur bei sehr großen Signalen ein paar schwache Satelliten jeweils etwa 20 bis 120 Hz rechts und links entfernt vom Hauptsignal, weil ja nur etwa jedes hundertste C-Atom

NMR-aktiv ist. Umgekehrt koppeln C-13-Atome natürlich alle mit den umgebenden Wasserstoffatomen. Da dies die Spektren sehr viel komplexer macht und sich ungünstig auf die Signalintensitäten auswirkt, strahlt man bei ^{13}C -NMR-Messungen routinemäßig ein Frequenzband im Bereich der ^1H -Absorptionen ein wodurch alle ^{13}C - ^1H -Kopplungen aufgehoben werden. Das Verfahren heißt ^1H -Breitband-Entkopplung. Die verbleibenden ^{13}C -Signale sind alle Singulets, denn auch für einen gegebenen ^{13}C -Kern beträgt die Wahrscheinlichkeit ja nur 1,1 %, dass der benachbarte Kern zufälligerweise auch ein ^{13}C -Kern ist. Aus der Anzahl der Signale eines ^{13}C -NMR-Spektrums kann man also auch ohne jedes Verständnis für die chemische Verschiebung von ^{13}C -Kernen bereits folgern, wie viele **verschiedene** Kerne das gemessene Molekül haben muss. Die chemischen Verschiebungen hängen auch bei ^{13}C -Kernen von Abschirmungseffekten ab. Zusätzlich spielt die Hybridisierung eine Rolle.

Durch ein **DEPT Experiment (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer)** lassen sich Subspektren erzeugen, bei denen nur noch primäre, sekundäre tertiäre oder quartäre C-Atome sichtbar sind. Auch ein Umklappen der Signale von CH- und CH_3 -Gruppen nach unten ist möglich. Die Abb. 46 zeigt dazu ein Beispiel.

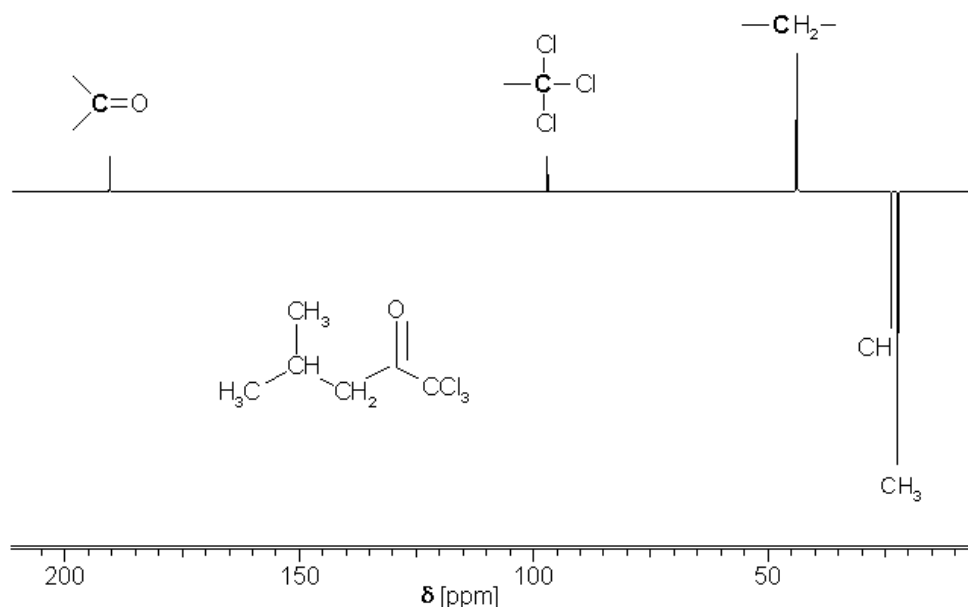


Abb. 46: J-moduliertes ^{13}C -NMR-Spektrum von 1,1,1-Trichlor-4-methyl-pentan-2-on

Zweidimensionale Spektroskopie

Durch zweidimensionale Spektroskopie kann man Kerne korrelieren und erhält dadurch genaue Informationen, welcher Kern mit welchem anderen Kern koppelt. Das einfachste Beispiel ist ein ^1H -shift-korreliertes NMR-Spektrum. Zur Messung gibt es unterschiedliche Verfahren, zum Beispiel COSY (**C**orrelated **S**pectroscopy). Abb. 47 zeigt ein solches COSY-Spektrum des 1-Chlorbutans.

Sie sehen dabei ein Quadrat, bei dem die rechte obere Ecke der Ursprung eines Koordinatensystems ist, wobei die x- und die y-Achse hier die gleichen Daten enthalten, nämlich die Ihnen vertraute δ -Skala. Sie sehen an x- und y-Achse jeweils das „normale“ Spektrum des 1-Chlorbutans. Da die Spektren ziemlich klein sind, sehen Sie die Feinaufspaltungen nicht richtig. Überlegen Sie sich zum Üben trotzdem alle Aufspaltungen und registrieren Sie, dass die chemischen Verschiebungen den Erwartungen entsprechen.

In das Spektrum sind im Nachhinein ein paar Hilfslinien eingezeichnet, die Ihnen das Verständnis erleichtern sollen. Betrachten Sie zunächst die durch das Quadrat hindurchlaufende Diagonale. Sie verbindet alle Punkte, bei denen x- und y-Wert den gleichen Zahlenwert haben. Auf dieser Diagonalen sehen Sie Flecken, die Sie sich als Querschnitt durch ein Gebirge vorstellen müssen. Sie gucken dabei von oben auf ein diagonal über das Quadrat laufendes Spektrum, wobei die Banden jetzt nach oben ragende Berge sind, von denen Sie, da dicht über Grund abgeschnitten, noch die Stümpfe als Flecken sehen. Machen sie sich klar, dass es sich auch bei diesem „Gebirgsspektrum“ um das Spektrum des 1-Chlorbutans mit verhältnismäßigen chemischen Verschiebungen handelt! Bei den weiteren Hilfslinien handelt es sich jeweils um das von einem der Stümpfe aus auf eine der Achsen gefällte Lot. Beachten Sie, dass das Lot manchmal durch einen weiteren Fleck läuft und manchmal nicht. Beachten Sie, dass sich diese zusätzlichen Flecken immer exakt auf der Höhe anderer Flecken auf der Diagonalen befinden.

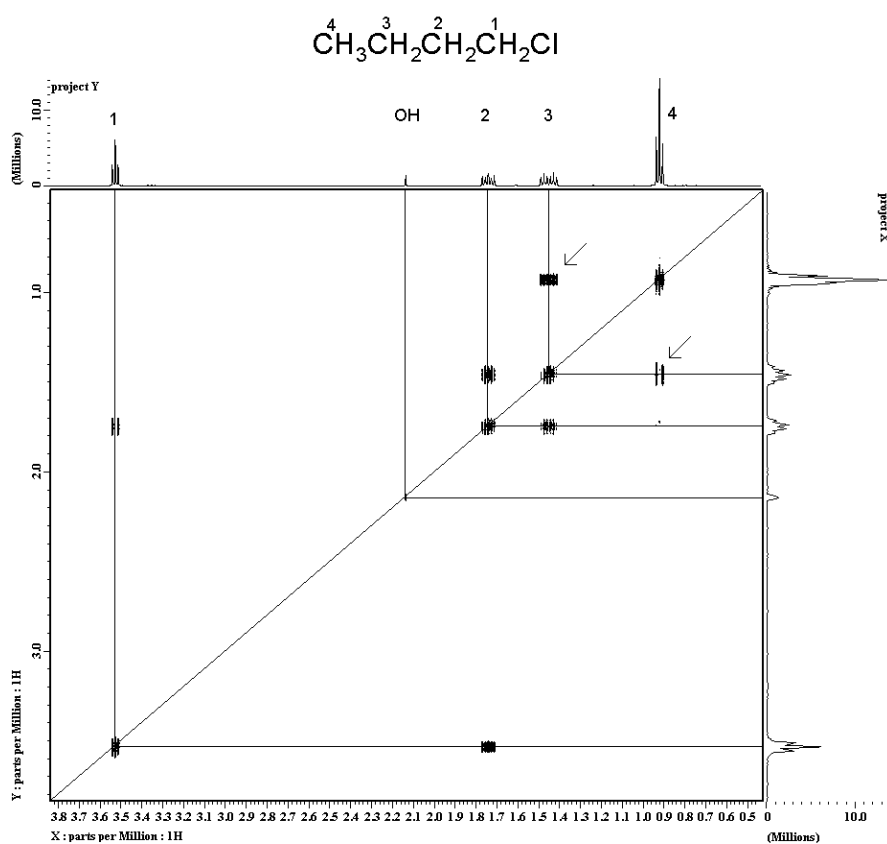


Abb. 47: ${}^1\text{H}$ -korreliertes COSY-Spektrum von 1-Chlorbutan

Diese abseits von der Diagonalen befindlichen Flecken geben die Kopplung an! Betrachten Sie dazu die beiden durch einen Pfeil markierten Flecken. Der eine von ihnen hat als Koordinate den X-Wert des Signals der Wasserstoffkerne an C-4 und den Y-Wert der Wasserstoffkerne an C-3, bei dem anderen Fleck ist es genau umgekehrt. Immer wenn es ein solches Pärchen von Flecken gibt, koppeln die entsprechenden Wasserstoffkerne miteinander! Beachten Sie, dass es also für das OH-Signal keine Flecken abseits der Diagonalen gibt, weil das OH nicht koppelt.

Solche Korrelationen sind auch für unterschiedliche Kerne möglich, z.B. ${}^1\text{H}$ gegen ${}^{13}\text{C}$. Vermutlich ahnen Sie langsam, wohin die Reise bei der NMR-Spektroskopie geht: Zur Analyse eines spezifischen Problems gibt es Myriaden verschiedener NMR-Methoden. Und wenn es für ein Problem noch keine Methode gibt – ja dann macht man eben eine neue Methode.