

Übersicht ^{13}C -NMR-Spektroskopie

Intensität / Integral
Chemische Verschiebung
Kopplung / Multiplizität



analog ^1H -NMR,
aber weniger empfindlich

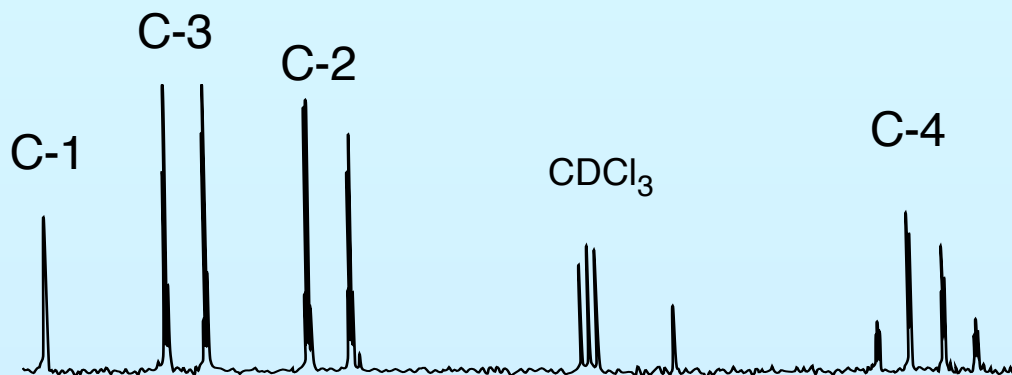
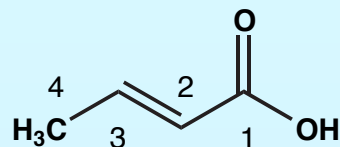
wichtige Experimente

off-Resonanz-Entkopplung

Breitbandentkopplung

Polarisationstransfer (INEPT-/DEPT-Spektren)

Probleme der ^{13}C -NMR-Spektroskopie



Vergleich mit ^1H -NMR:

wenig empfindlich:

$$\gamma_{\text{C}}/\gamma_{\text{H}} \approx 0.25$$

^{13}C : 1.1% nat. Vorkommen

$$\Rightarrow I_{\text{C}}/I_{\text{H}} \approx 1.8 \cdot 10^{-4}!$$

komplex:

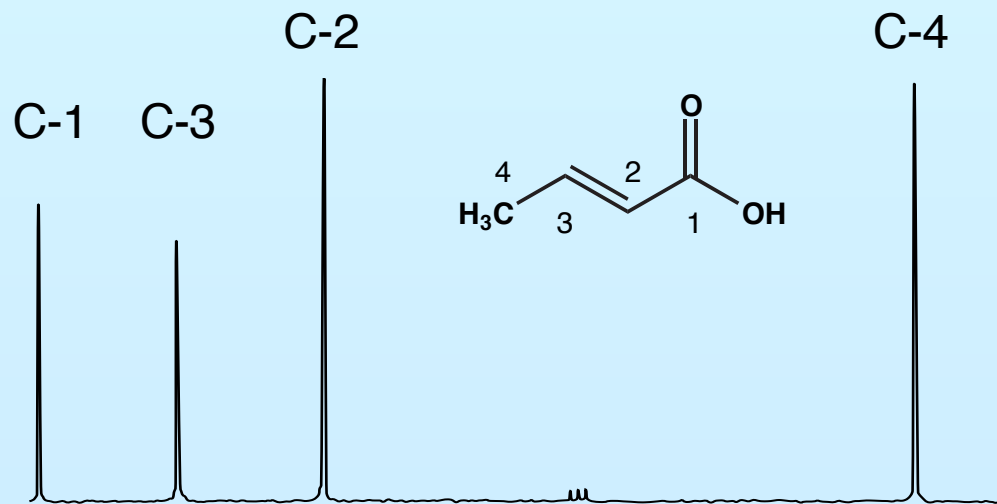
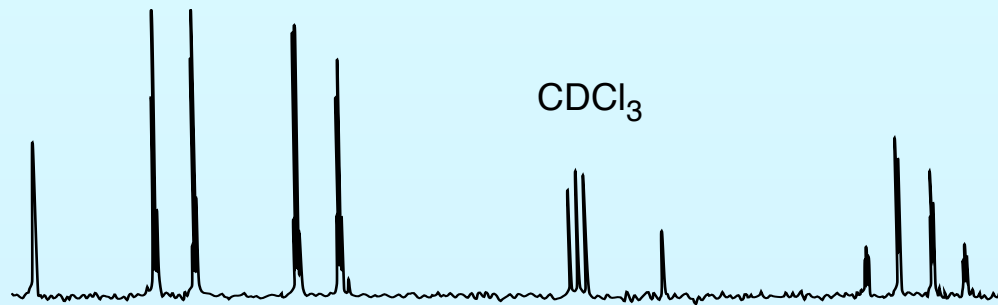
$$^1J_{\text{CH}}; ^2J_{\text{CH}}$$

überlagerte Signale

Integrale nicht brauchbar:

Relaxationszeiten verschieden
für Substitutionsgrad.
(dipolarer Mech. mit H)

Intensität durch Entkopplung



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (^1H -breitbandentkoppelt)

Trick:

^1H -Entkopplung

NOE

$\Rightarrow 3\times$ Intensität



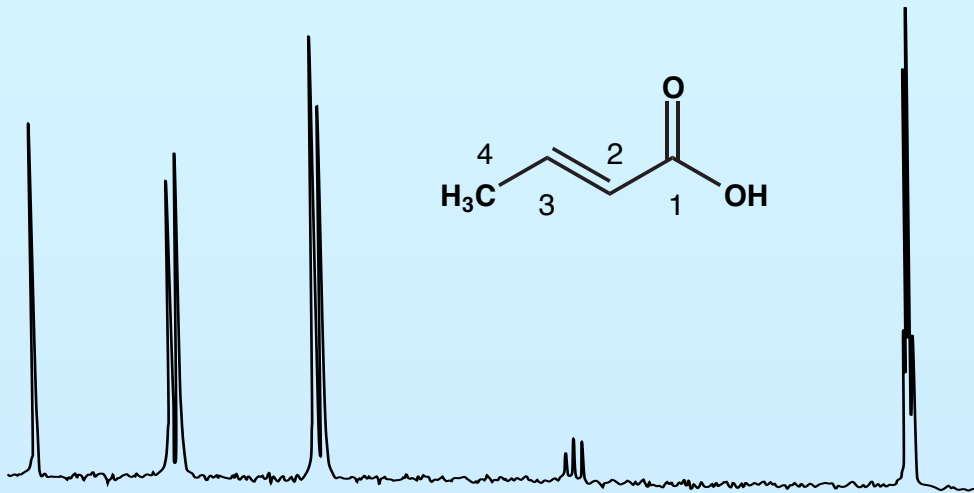
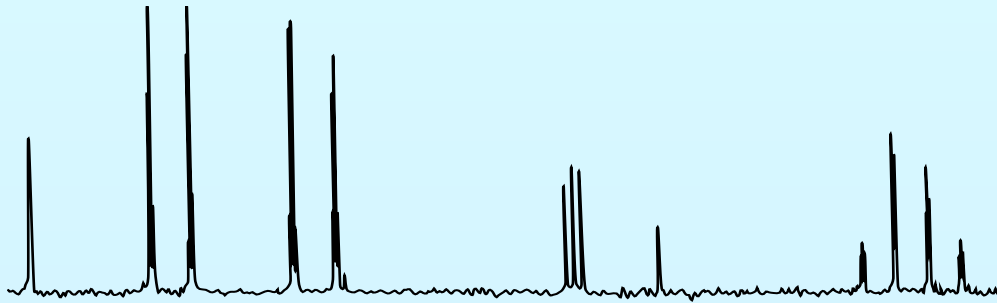
routinemässig:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR

aber:

Verlust an Information

Off-Resonanz-Entkopplung



Trick:

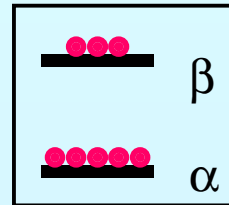
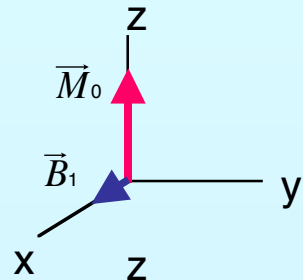
Einstrahlung ausserhalb
der ^1H -Absorptionen:

Reduktion der J

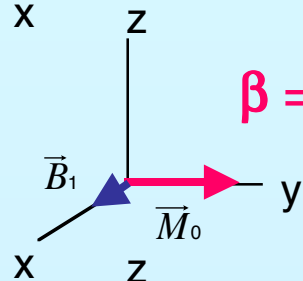
Vereinfachung der Spektren

Intensitätsgewinn durch NOE

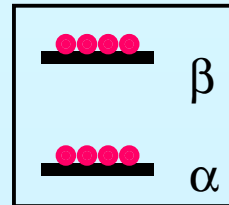
Mehr-Puls-NMR



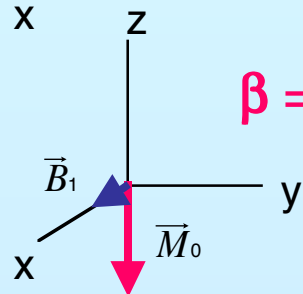
z-Magnetisierung > 0
kein Signal



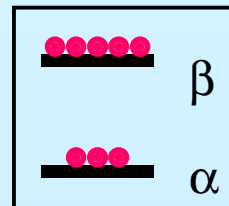
$\beta = 90^\circ (\pi/2)$



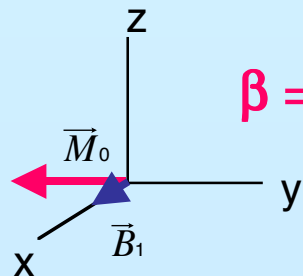
z-Magnetisierung = 0
In Phase, fokussiert in y-Richtung
positives Signal



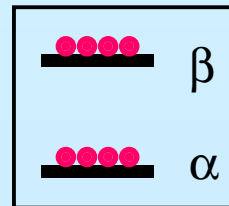
$\beta = 180^\circ (\pi)$



z-Magnetisierung < 0
Besetzungszahlen invertiert
kein Signal



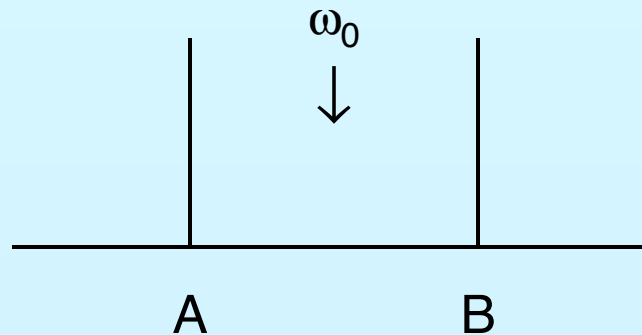
$\beta = 270^\circ (3\pi/2)$



z-Magnetisierung = 0
In Phase, fokussiert in $-y$ -Richtung
negatives Signal

A,B-System ohne Kopplung

Grundfrequenz

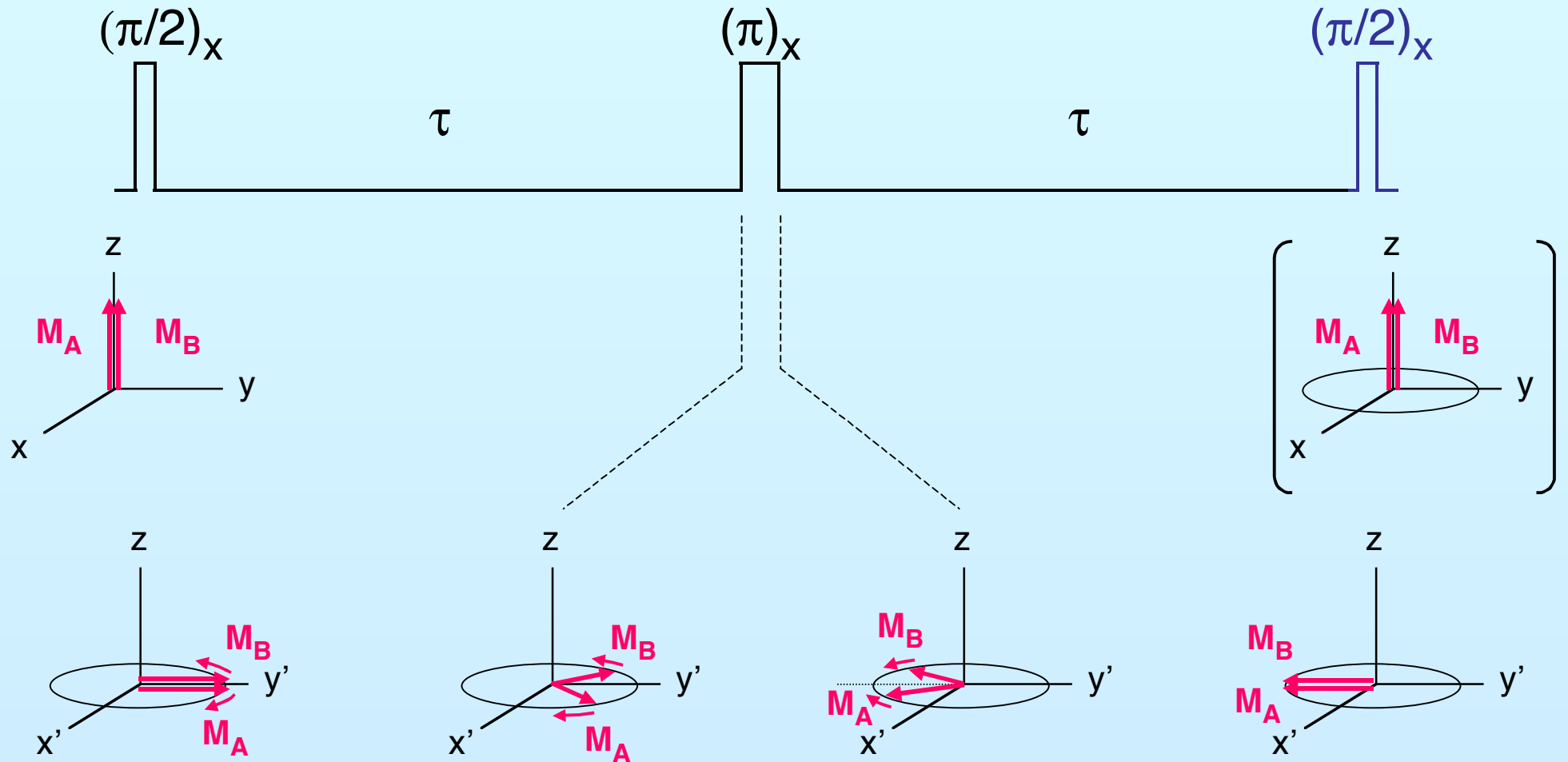


nach 90°-Puls:

M_A , präzessiert um $\Delta\nu/2$ schneller als Grundfrequenz

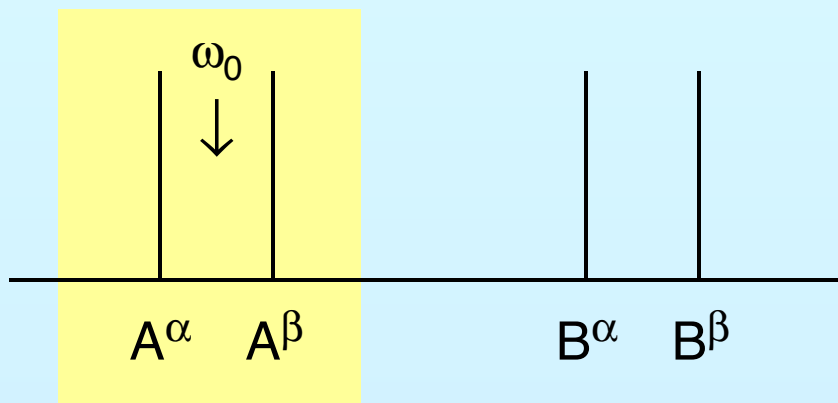
M_B , präzessiert um $\Delta\nu/2$ langsamer als Grundfrequenz

Spin-Echo-Experiment



AX-System mit Kopplung

Grundfrequenz

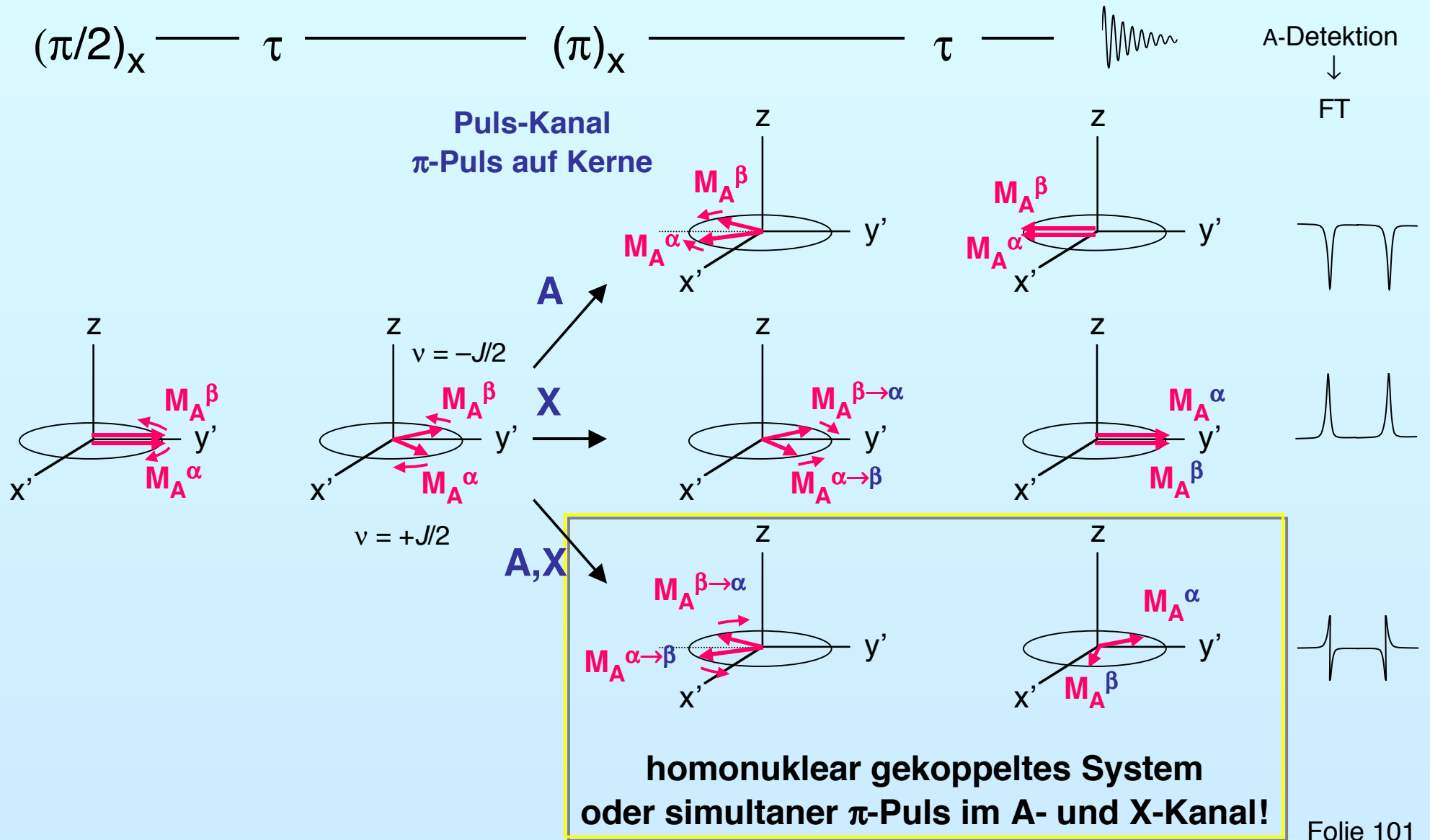


nach 90°-Puls:

M_A^α , präzessiert um $\Delta J/2$ schneller als Grundfrequenz

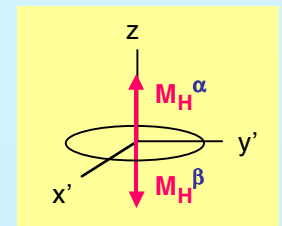
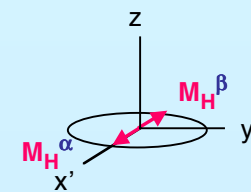
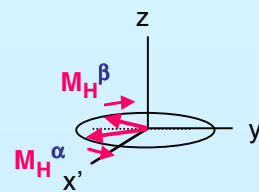
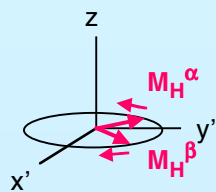
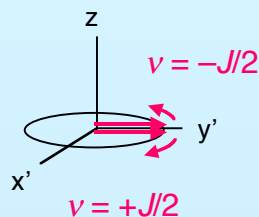
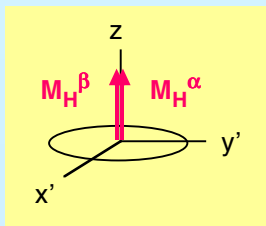
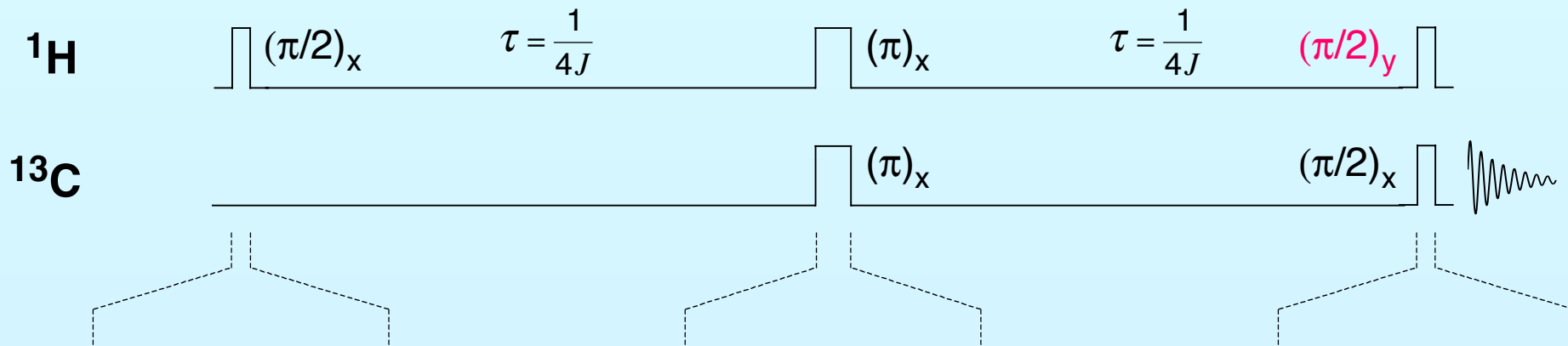
M_A^β , präzessiert um $\Delta J/2$ langsamer als Grundfrequenz

Spin-Echo-Experiment



Polarisationstransfer – INEPT-Sequenz

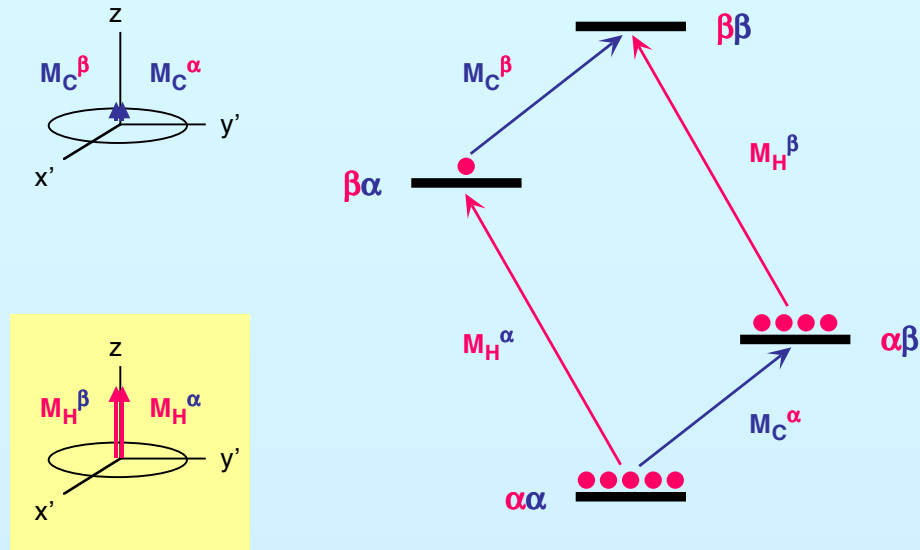
am Beispiel eines HC-Fragments (AX-System)



Pulssequenz entspricht einem selektiven π -Impuls auf die Magnetisierungen M_H^β von H,C-gekoppelten Kernen ($J_{HC} \approx \text{konst.}$)
Was ist der Effekt der Pulssequenz auf die C-Magnetisierungen?

Polarisationstransfer – INEPT-Sequenz

vor INEPT-Sequenz



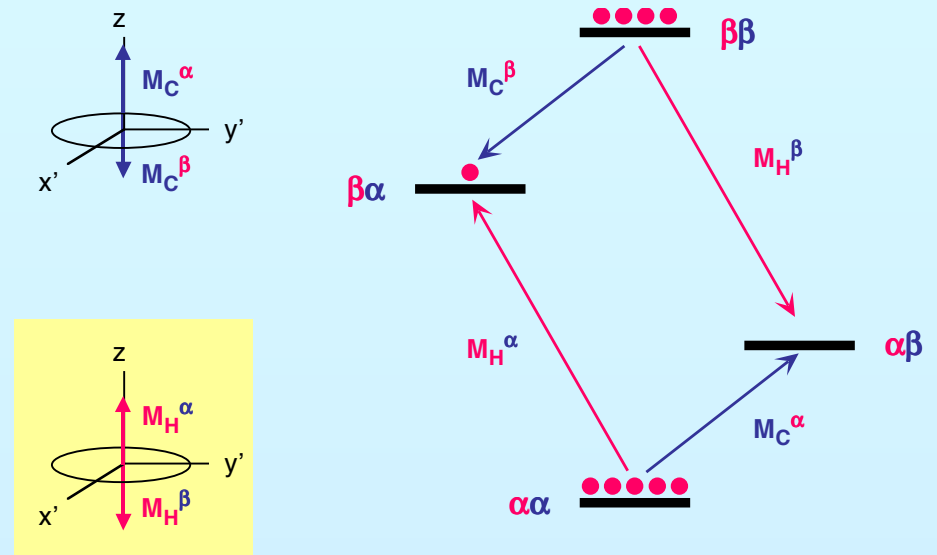
$$\Delta N_H^\alpha = 4$$

$$\Delta N_C^\alpha = 1$$

$$\Delta N_H^\beta = 4$$

$$\Delta N_C^\beta = 1$$

nach INEPT-Sequenz



$$\Delta N_H^\alpha = 4$$

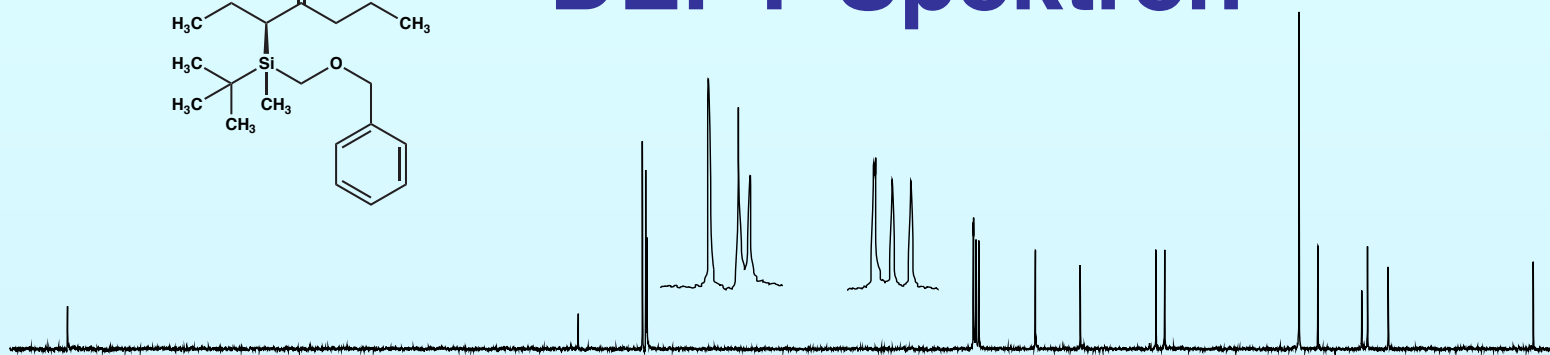
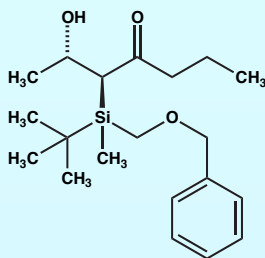
$$\Delta N_C^\alpha = 5$$

$$\Delta N_H^\beta = -4$$

$$\Delta N_C^\beta = -3$$

^{13}C -NMR-Signalverstärkung um einen Faktor 4

DEPT-Spektren

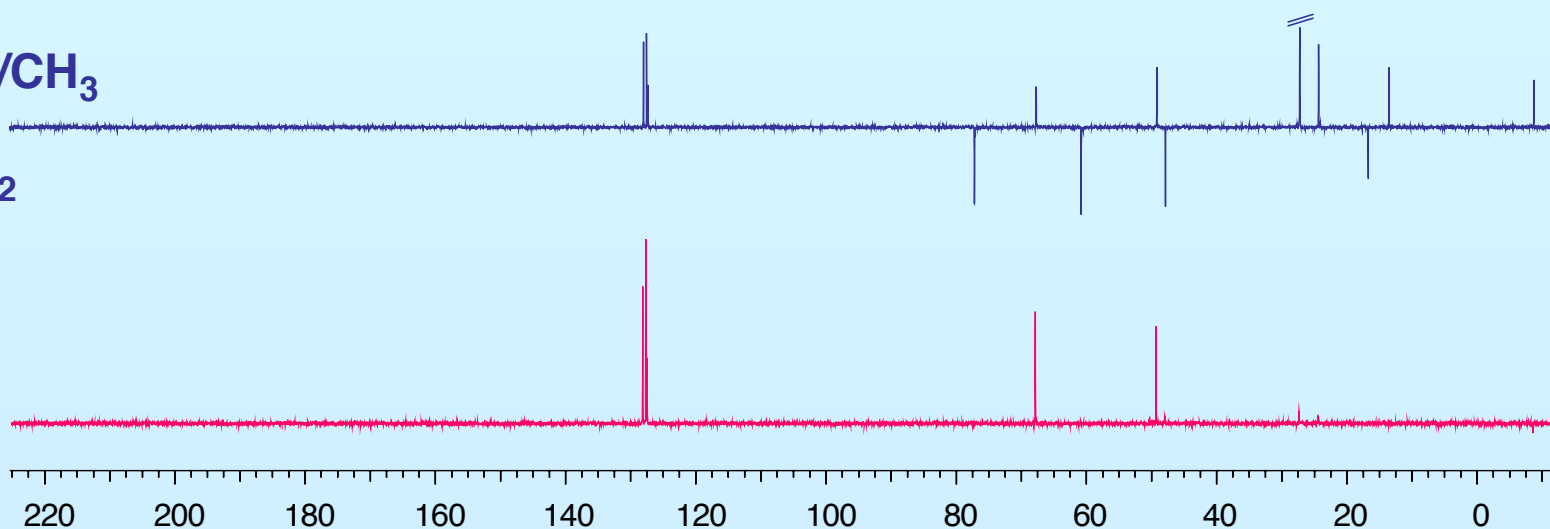


$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

CH/CH₃

CH₂

CH



DEPT-135

DEPT-90

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): 216.7 (s, CO); 138.2 (s, arom. C); 128.2, 127.7 (2d, 2x2 arom. C); 127.6 (d, arom. C); 77.3 (t, PhCH_2); 67.9 (d, MeCH); 61.1 (t, SiCH_2); 49.5 (d, SiCH); 48.1 (t, MeCH_2CH_2); 27.4 (q, Me_3C); 24.5 (q, MeCH); 17.8 (s, Me_3C); 16.9 (t, MeCH_2); 13.7 (q, MeCH_2); -8.5 (2q, MeSi).

$^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungen

Bereich:

100–320 Hz

s-Charakter der C,H-Bindung:

$$^1J_{\text{CH}} = 500 a$$




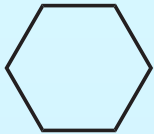
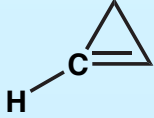
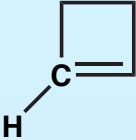
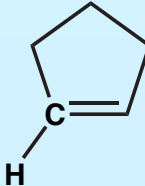
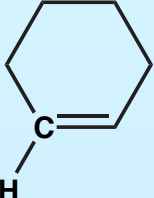
$a = 0.25$ (sp^3)	
$a = 0.33$ (sp^2)	$a = 1/(1+n)$; mit sp^n
$a = 0.50$ (sp)	

gespannte Systeme

Substituenten:

elektronegative Atome erhöhen die Kopplung,
Metalle erniedrigen sie.

Beispiele für $^1J_{CH}$ -Kopplungen

H_3C-CH_3	$H_2C=CH_2$	C_6H_6	$HC\equiv CH$	} s-Anteil der Hybridisierung	
124.9	156.4	158.4	249.0		
					
160.3	133.6	128.5	125.1		
					
228.2	168.6	161.6	158.4		
H_3C-Cl	H_3C-OH	H_2C-H	H_3C-Li		} Substituenten
150.0	141.0	125.0	98.0		

$^{2,3}J_{\text{CH}}$ -Kopplungen

Bereich der $^2J_{\text{CH}}$ -Kopplungen:

–10 – +20 Hz (Acetylene bis +70)

wenig aussagekräftig

wenig eindeutige Korrelationen mit Strukturelementen

Bereich der $^3J_{\text{CH}}$ -Kopplungen:

0 – +15 Hz

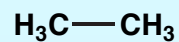
folgt einem der *Karplus*-Kurve ähnlichem Verlauf (Diederwinkel)

ansonsten wenig aussagekräftig

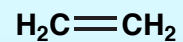
In Benzolderivaten:

$$^3J_{\text{CH}} > ^2J_{\text{CH}} \approx ^4J_{\text{CH}}$$

Beispiele für ${}^n J_{\text{CH}}$ -Kopplungen



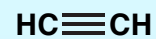
-4.5



-2.4

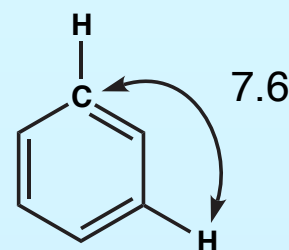
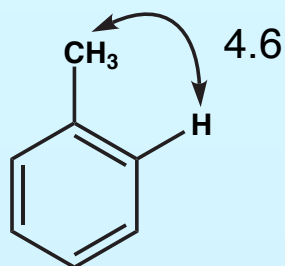
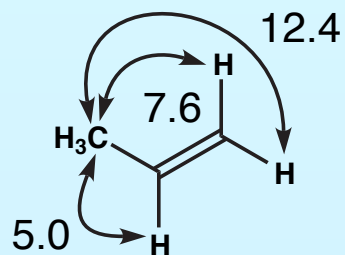


1.1

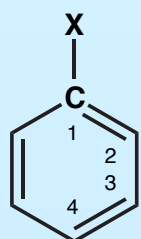


49.6

${}^2 J_{\text{CH}}$



${}^3 J_{\text{CH}}$



X

${}^1 J_{\text{CH}}$

${}^2 J_{\text{CH}}$

${}^3 J_{\text{CH}}$

${}^4 J_{\text{CH}}$

H

158.4

+1.1

+7.6

-1.3

CH_3

+0.5

+7.6

-1.4

F

-4.9

+11.0

-1.7

${}^n J_{\text{CH}}$ in
Benzolderivaten

¹³C-Chemische Verschiebungen

werden dominiert von σ_{para} $\sigma_p \propto \frac{1}{\Delta E} \left\langle \frac{1}{R^3} \right\rangle$

ΔE von Elektronenübergängen

R Elektronendichten in π -Systemen (s. Folie 30)

Hybridisierung des Kohlenstoff-Atoms:

$sp^2 > sp > sp^3$ (Entschirmung)

Hetero-Nachbargruppen:

wirken in der Regel entschirmend auf α -C-Atome
ausser Schweratome (z.B. I: grosses σ_{para})

Erfahrungswerte, wie bei ¹H-NMR:

Korrelationstabellen

Inkrementrechnungen

Chemische Verschiebung

Hetero-Nachbargruppen:

X	α	β	γ	δ		γ'	β'	α'
	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₃
HO	63.1	32.9	25.9	29.5	29.4	31.9	22.8	14.1
HS	24.7	34.2	28.5	29.2	29.1	31.9	22.8	14.1
Br	33.8	33.0	28.3	28.8	29.2	31.8	22.7	14.1
I	6.9	33.7	30.6	28.6	29.1	31.8	22.7	14.1

Substitutionsgrad / sterische Effekte:

$$\delta(C_{\text{quart}}) > \delta(C_{\text{tert}}) > \delta(C_{\text{sek}}) > \delta(C_{\text{prim}}) > \delta(\text{CH}_4)$$

α -Verzweigungen ergeben Abschirmung (Inkrement)