

Joseph B. Lambert  
Scott Gronert  
Herbert F. Shurvell  
David A. Lightner

# Spektroskopie

Strukturaufklärung in der Organischen Chemie

2., aktualisierte Auflage

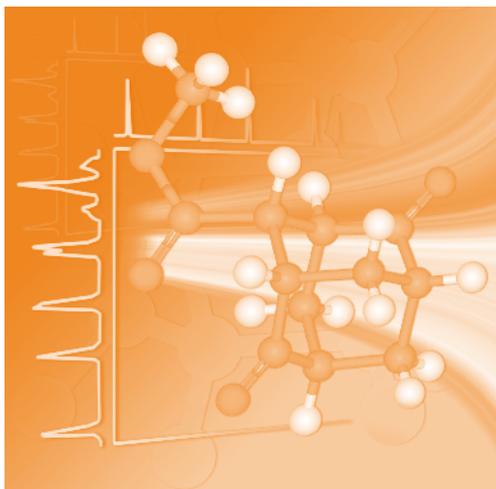
*Bafög-  
Ausgabe*

€49,<sup>95</sup> <sub>[D]</sub> €51,<sup>40</sup> <sub>[A]</sub>  
sFr 58,<sup>40</sup>

# Spektroskopie

2., aktualisierte Auflage





**Joseph B. Lambert  
Scott Gronert  
Herbert F. Shurvell  
David A. Lightner**

# Spektroskopie

## Strukturaufklärung in der Organischen Chemie

2., aktualisierte Auflage

Aus dem Amerikanischen von Carsten Biele

Deutsche Bearbeitung von  
Heinrich Christian Marsmann und Dietmar Kuck

**PEARSON**

---

Higher Education

München • Harlow • Amsterdam • Madrid • Boston  
San Francisco • Don Mills • Mexico City • Sydney  
a part of Pearson plc worldwide

## Bibliografische Information der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb.de> abrufbar.

Die Informationen in diesem Produkt werden ohne Rücksicht auf einen eventuellen Patentschutz veröffentlicht. Warennamen werden ohne Gewährleistung der freien Verwendbarkeit benutzt. Bei der Zusammenstellung von Texten und Abbildungen wurde mit größter Sorgfalt vorgegangen. Trotzdem können Fehler nicht vollständig ausgeschlossen werden. Verlag, Herausgeber und Autoren können für fehlerhafte Angaben und deren Folgen weder eine juristische Verantwortung noch irgendeine Haftung übernehmen. Für Verbesserungsvorschläge und Hinweise auf Fehler sind Verlag und Herausgeber dankbar.

Alle Rechte vorbehalten, auch die der fotomechanischen Wiedergabe und der Speicherung in elektronischen Medien. Die gewerbliche Nutzung der in diesem Produkt gezeigten Modelle und Arbeiten ist nicht zulässig. Fast alle Produktbezeichnungen und weitere Stichworte und sonstige Angaben, die in diesem Buch verwendet werden, sind als eingetragene Marken geschützt. Da es nicht möglich ist, in allen Fällen zeitnah zu ermitteln, ob ein Markenschutz besteht, wird das ©-Symbol i. d. R. nicht verwendet.

Es konnten nicht alle Rechteinhaber von Abbildungen ermittelt werden. Sollte dem Verlag gegenüber der Nachweis der Rechteinhaberschaft geführt werden, wird das branchenübliche Honorar nachträglich gezahlt.

Authorized translation from the English language edition, entitled ORGANIC STRUCTURAL SPECTROSCOPY, 2nd Edition by JOSEPH LAMBERT; SCOTT GRONERT; HERBERT SHURVELL; DAVID LIGHTNER; ROBERT GRAHAM COOKS, published by Pearson Education, Inc, publishing as Prentice Hall, Copyright © 2011.

All rights reserved. No part of this book may be reproduced or transmitted in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying, recording or by any information storage retrieval system, without permission from Pearson Education, Inc.

GERMAN language edition published by PEARSON EDUCATION DEUTSCHLAND GMBH, Copyright © 2012

10 9 8 7 6 5 4 3 2 1

14 13 12

ISBN 978-3-86894-329-0 Buch  
ISBN 978-3-86326-824-4 eBook

© 2012 by Pearson Deutschland GmbH  
Martin Kollar Str. 10–12, D-81829 München

Alle Rechte vorbehalten  
[www.pearson.de](http://www.pearson.de)

A part of Pearson plc worldwide

Übersetzung: Dr. Carsten Biele, [cbiele.biochem@online.de](mailto:cbiele.biochem@online.de), Horn-Bad Meinberg

Lektorat: Kathrin Mönch, [kmoench@pearson.de](mailto:kmoench@pearson.de)

Alice Kachnij, [akachnij@pearson.de](mailto:akachnij@pearson.de)

Fachlektorat: Prof. Dr. Heinrich Christian Marsmann, Universität Paderborn;

Prof. Dr. Dietmar Kuck, Universität Bielefeld

Korrektorat: Manuela Kupfer, Marburg

Einbandgestaltung

und Titelbild: Thomas Arlt, [tarlt@adesso21.net](mailto:tarlt@adesso21.net)

Herstellung: Martha Kürzl-Harrison, [mkuerzl@pearson.de](mailto:mkuerzl@pearson.de)

Satz: le-tex publishing services GmbH, Leipzig

Druck und

Weiterverarbeitung: Drukarnia Dimograf, Bielsko-Biala

Printed in Poland

# Inhaltsverzeichnis

**Vorwort zur deutschen Ausgabe** xvii

**Kapitel 1 Einführung in die spektroskopische Strukturaufklärung** 1

1.1	Der spektroskopische Zugang zur Molekülstruktur .....	2
1.2	Das elektromagnetische Spektrum .....	3
1.3	Molekülmasse und Summenformel .....	5
1.4	Strukturisomere und Stereoisomere .....	7
1.5	Beiträge der verschiedenen spektroskopischen Methoden .....	10
1.5.1	Kernspinresonanzspektroskopie .....	10
1.5.2	Massenspektrometrie .....	11
1.5.3	Schwingungsspektroskopie .....	12
1.5.4	Elektronenabsorptionsspektroskopie .....	12

**TEIL I Kernspinresonanzspektroskopie** 15

**Kapitel 2 Einführung in die NMR-Spektroskopie** 17

2.1	Magnetische Eigenschaften von Atomkernen .....	18
2.2	Häufig untersuchte Nuklide .....	26
2.3	Die chemische Verschiebung .....	29
2.4	Anregung und Relaxation .....	33
2.5	Puls-Verfahren .....	39
2.6	Die Kopplungskonstante .....	43
2.7	Quantifizierung und komplexe Aufspaltung .....	50
2.8	Dynamische Effekte .....	54
2.9	Festkörper-NMR-Spektroskopie .....	57
2.10	Experimentelle Methoden .....	61
2.10.1	Das Spektrometer und die Probe .....	61
2.10.2	Optimierung des Signals .....	64
2.10.3	Spektrale Parameter .....	66
	Literaturhinweise .....	72

**Kapitel 3 Die chemische Verschiebung 75**

3.1	Faktoren, die $^1\text{H}$ -chemische Verschiebungen beeinflussen .....	76
3.2	$^1\text{H}$ -chemische Verschiebungen und Struktur .....	88
3.2.1	Gesättigte Kohlenwasserstoffe und deren Derivate .....	88
3.2.2	Ungesättigte Kohlenwasserstoffe und deren Derivate .....	91
3.2.3	Aromaten .....	93
3.2.4	Protonen an Sauerstoff- und Stickstoffatomen .....	95
3.2.5	Programme für empirische Berechnungen .....	97
3.3	Lösungsmittel- und Isotopeneffekte .....	98
3.4	Faktoren, die $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebungen beeinflussen .....	103
3.5	$^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebungen und Struktur .....	107
3.5.1	Gesättigte Kohlenwasserstoffe und deren Derivate .....	107
3.5.2	Ungesättigte Verbindungen .....	114
3.5.3	Carbonylgruppen .....	117
3.5.4	Programme für empirische Berechnungen .....	118
3.6	Tabellen mit chemischen Verschiebungen .....	118
	Literaturhinweise .....	128

**Kapitel 4 Die Kopplungskonstante 133**

4.1	NMR-Spektren erster Ordnung .....	134
4.2	Chemische und magnetische Äquivalenz .....	136
4.3	Kopplungsmechanismen und Vorzeichen .....	144
4.4	Kopplungen über eine Bindung .....	146
4.5	Geminale Kopplungen .....	148
4.6	Vicinale Kopplungen .....	152
4.7	Weitreichende Kopplungen .....	157
4.8	Spektrenanalyse .....	161
4.9	Spektren zweiter Ordnung .....	163
4.10	Tabellen mit Kopplungskonstanten .....	168
	Literaturhinweise .....	176

**Kapitel 5 Weiterführende Themen der eindimensionalen NMR-Spektroskopie 179**

5.1	Spin-Gitter- und Spin-Spin-Relaxation .....	181
5.2	Reaktionen auf der NMR-Zeitskala .....	191
5.3	Mehrfachresonanz-Experimente .....	201
5.4	Kern-Overhauser-Effekt .....	209

5.5	Spektrale Editierung .....	218
5.6	Erhöhung der NMR-Empfindlichkeit .....	224
5.7	Kohlenstoffkonnektivitäten und die eindimensionale INADEQUATE-Pulsfolge .....	233
5.8	Phasenzyklisierung, zusammengesetzte Pulse und geformte Pulse .....	236
	Literaturhinweise .....	241
<b>Kapitel 6 Zweidimensionale NMR-Spektroskopie</b>		<b>245</b>
6.1	Proton-Proton-Korrelation durch <i>J</i> -Kopplung .....	246
6.2	Proton-Heterokern-Korrelation durch <i>J</i> -Kopplung .....	270
6.3	Proton-Proton-Korrelation durch den Raum oder durch chemischen Austausch .....	283
6.4	Kohlenstoff-Kohlenstoff-Korrelation .....	289
6.5	Höherdimensionale NMR-Spektroskopie .....	291
6.6	Gepulste Feldgradienten .....	295
6.7	Diffusionsaufgelöste NMR-Spektroskopie – DOSY .....	300
	Literaturhinweise .....	304
<b>TEIL II Massenspektrometrie</b>		<b>307</b>
<b>Kapitel 7 Instrumentelle und physikalisch-chemische Grundlagen der Massenspektrometrie</b>		<b>309</b>
7.1	Einleitung .....	310
7.2	Ionisierung .....	312
7.2.1	Elektronenionisierung – EI .....	314
7.2.2	Chemische Ionisierung – CI .....	319
7.2.3	Desorptionsmethoden: FAB und MALDI .....	325
7.2.4	Elektrospray-Ionisierung – ESI .....	331
7.2.5	Chemische Ionisierung unter Atmosphärendruck – APCI .....	335
7.2.6	Kombinierte (Hybrid-)Ionisierungsmethoden .....	336
7.3	Massenanalyse .....	336
7.3.1	Flugzeit-Massenanalysatoren (TOF-Analysatoren) .....	337
7.3.2	Ionen-Cyclotron-Resonanz-Zellen und FT-ICR-Massenspektrometrie .....	340
7.3.3	Quadrupol-Ionenfallen (QITs) .....	344
7.3.4	Quadrupol-Massenfilter .....	348

7.3.5	Sektorfeld-Massenanalysatoren .....	350
7.3.6	Orbitrap-Massenanalysator .....	354
7.3.7	Hybridinstrumente .....	356
7.3.8	Massenanalysatoren – Zusammenfassung .....	357
7.4	Probenvorbereitung .....	357
7.4.1	Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS) .....	358
7.4.2	Flüssigkeitschromatographie/Massenspektrometrie (LC/MS) .....	358
7.4.3	Daten aus GC/MS- und LC/MS-Analysen .....	359
7.4.4	Gelelektrophoretische Trennungen .....	360
	Literaturhinweise .....	360

## **Kapitel 8 Anregung und Fragmentierung von Ionen in der Gasphase 363**

8.1	Einleitung .....	364
8.2	Energetische und kinetische Aspekte von Ionisierung und Fragmentierung .....	365
8.2.1	Konkurrierende Fragmentierungen: Die Stabilität der Ionen .....	367
8.2.2	Konkurrierende Fragmentierungen: Allgemeine Prinzipien .....	370
8.2.3	Konkurrierende Fragmentierungen: Ladungslokalisierung .....	373
8.2.4	Konkurrierende Fragmentierungen: Innere Energien .....	374
8.2.5	Konkurrierende Fragmentierungen: Typische Fragmente .....	375
8.3	Fragmentierungsreaktionen und funktionelle Gruppen .....	377
8.4	Kohlenwasserstoffe .....	377
8.4.1	Alkane und Alkene .....	377
8.4.2	Aromatische Kohlenwasserstoffe .....	381
8.5	Amine .....	383
8.5.1	Radikalkationen von Aminen .....	384
8.5.2	Protonierte Amine .....	386
8.6	Alkohole, Ether und Phenole .....	389
8.6.1	Radikalkationen von Alkoholen, Ethern und Phenolen .....	389
8.6.2	Protonierte Alkohole und Ether .....	395
8.7	Alkyl- und Arylhalogenide .....	398
8.8	Ketone und Aldehyde .....	401
8.8.1	Radikalkationen von Ketonen .....	401
8.8.2	Radikalkationen von Aldehyden .....	408
8.9	Carbonsäuren und deren Derivate .....	410
8.9.1	Carbonsäuren .....	410
8.9.2	Ester .....	413
8.9.3	Amide .....	416
8.9.4	Nitrile .....	418

8.10	Verbindungen mit anderen funktionellen Gruppen .....	419
8.10.1	Nitroverbindungen .....	419
8.10.2	Schwefelhaltige funktionelle Gruppen .....	420
8.10.3	Silane und Silylether .....	422
8.11	Fragmentierungstechniken und Tandem-Massenspektrometrie .....	423
8.11.1	Stoßinduzierte Dissoziation .....	424
8.11.2	Infrarot-Multiphotonen-Dissoziation – IRMPD .....	428
8.11.3	Elektroneneinfang- und Elektronentransfer-Dissoziation – ECD und ETD .....	429
8.11.4	Dissoziation metastabiler Ionen .....	430
	Literaturhinweise .....	431

## **Kapitel 9 Interpretation von Massenspektren 433**

9.1	Einleitung .....	434
9.2	Ermittlung von Molekülmasse und Summenformel .....	434
9.2.1	Molekül-Ionen .....	435
9.2.2	Exakte Masse und Massendefekte .....	436
9.2.3	Isotopenmuster .....	439
9.2.4	Mehrfach geladene Ionen .....	444
9.3	Ableitung von Strukturen aus Massenspektren .....	446
9.3.1	Strukturanalyse 1 .....	447
9.3.2	Strukturanalyse 2 .....	449
9.3.3	Strukturanalyse 3 .....	452
9.3.4	Strukturanalyse 4 .....	453
9.4	Biopolymere .....	455
9.4.1	Peptide und Proteine .....	456
9.4.2	Andere Biopolymere .....	461
	Literaturhinweise .....	461

## **Kapitel 10 Quantitative Anwendungen der Massenspektrometrie 463**

10.1	Einleitung .....	464
10.2	Einflüsse auf die Signalintensitäten in Massenspektren .....	464
10.2.1	Effizienz der Ionisierung .....	464
10.2.2	Effizienz der Detektion .....	465
10.3	Interne Standards und relative Intensitäten .....	466
10.4	Thermodynamische Daten aus massenspektrometrischen Messungen .....	472
10.4.1	Chemie von Ionen in der Gasphase .....	472

10.4.2	Aciditäten und Basizitäten in der Gasphase .....	475
10.4.3	Bindungsdissoziationsenergien .....	479
10.4.4	Relative Assoziationskonstanten in kondensierter Phase .....	482
	Literaturhinweise .....	484

### **TEIL III Schwingungsspektroskopie 485**

#### **Kapitel 11 Einführung in die Infrarot- und Raman-Spektroskopie 487**

11.1	Einleitung .....	488
11.2	Molekülschwingungen .....	489
11.3	Infrarot- und Raman-Spektren .....	490
11.4	Einheiten und Bezeichnungen .....	493
11.5	Infrarot-Spektroskopie: Dispersions- und FT-IR-Spektrometer .....	496
11.5.1	Dispersions-IR-Spektrometer .....	496
11.5.2	Fourier-Transformations-IR-Spektrometer .....	496
11.6	Aufnahmeverfahren in der Infrarot-Transmissionsspektroskopie .....	500
11.6.1	Trägermaterialien .....	500
11.6.2	Flüssigkeiten und Lösungen .....	501
11.6.3	Feststoffe .....	503
11.7	Raman-Spektroskopie .....	504
11.8	Raman-Aufnahmeverfahren .....	506
11.8.1	Flüssigkeiten und Lösungen .....	507
11.8.2	Feststoffe .....	507
11.9	Depolarisationsmessungen .....	508
11.10	Infrarot-Reflexionsspektroskopie .....	509
	Literaturhinweise .....	511

#### **Kapitel 12 Infrarot- und Raman-Gruppenfrequenzen 513**

12.1	Einleitung .....	514
12.2	Faktoren, die Gruppenfrequenzen beeinflussen .....	515
12.2.1	Symmetrie .....	515
12.2.2	Mechanische Kopplung von Schwingungen .....	518
12.2.3	Fermi-Resonanz .....	520
12.2.4	Wasserstoffbrückenbindungen .....	521
12.2.5	Ringspannung .....	522
12.2.6	Elektronische Effekte .....	523

12.2.7	Stereoisomerie .....	524
12.2.8	Tautomerie .....	526
12.3	Infrarot-Gruppenfrequenzen .....	527
12.4	Raman-Gruppenfrequenzen .....	538
12.5	Vorbereitende Analyse .....	547
12.5.1	Allgemein .....	547
12.5.2	Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffgruppen .....	549
12.5.3	Sauerstoffhaltige Verbindungen .....	550
12.5.4	Stickstoffhaltige Verbindungen .....	552
12.6	Der Bereich der CH-Streckschwingungen (3340 bis 2700 cm <sup>-1</sup> ) .....	552
12.6.1	Allgemein .....	552
12.6.2	Alkine .....	552
12.6.3	Aromatische Verbindungen .....	553
12.6.4	Nichtaromatische ungesättigte Verbindungen und kleine Ringe ...	553
12.6.5	Gesättigte Alkylgruppen .....	553
12.6.6	Aldehyde .....	555
12.7	Der Bereich der C=O-Streckschwingungen (1850 bis 1650 cm <sup>-1</sup> ) .....	555
12.7.1	Allgemein .....	555
12.7.2	Verbindungen mit einer einzelnen Carbonylgruppe .....	558
12.8	Aromatische Verbindungen .....	558
12.8.1	Allgemein .....	558
12.8.2	Substituierte aromatische Verbindungen .....	558
12.9	Verbindungen mit Methylgruppen .....	561
12.9.1	Allgemein .....	561
12.9.2	Isopropyl- und <i>tert</i> -Butylgruppen .....	561
12.10	Verbindungen mit Methylengruppen .....	562
12.11	Ungesättigte Verbindungen .....	563
12.12	Sauerstoffhaltige Verbindungen .....	566
12.13	Stickstoffhaltige Verbindungen .....	571
12.14	Phosphor- und schwefelhaltige Verbindungen .....	575
12.15	Heterocyclische Verbindungen .....	579
12.16	Halogenhaltige Verbindungen .....	583
12.17	Bor-, Silicium-, Zinn-, Blei- und Quecksilber-Verbindungen .....	584
12.18	Isotopenmarkierte Verbindungen .....	585
12.19	Nutzung der Literatur zur Analyse von Schwingungsspektren .....	587
	Literaturhinweise .....	589

## TEIL IV Elektronenabsorptionsspektroskopie 591

### Kapitel 13 Einführung und experimentelle Aspekte der UV/Vis-Spektroskopie 593

13.1	Einleitung .....	594
13.2	Messung der Absorption im UV/Vis-Bereich .....	596
13.2.1	Wellenlänge und $\lambda_{\max}$ .....	597
13.2.2	Das Lambert-Beer-Gesetz und $\epsilon_{\max}$ .....	599
13.2.3	Das Franck-Condon-Prinzip und die Form von Absorptionskurven	600
13.2.4	Lösungsmittelleffekte und Verschiebungen von $\lambda_{\max}$ .....	602
13.3	Quantitative UV/Vis-Messungen .....	604
13.3.1	Differenzspektroskopie .....	605
13.3.2	Abweichungen vom Lambert-Beer-Gesetz .....	605
13.3.3	Isosbestische Punkte .....	607
13.4	Elektronische Übergänge .....	608
13.4.1	Singulett- und Triplettzustände .....	608
13.4.2	Klassifizierung elektronischer Übergänge .....	610
13.4.3	Erlaubte und verbotene Übergänge .....	613
13.5	Experimentelle Aspekte .....	614
13.5.1	Lösungsmittel .....	614
13.5.2	Messküvetten und Probenvorbereitung .....	616
13.5.3	Mögliche Fehlerquellen .....	617
	Literaturhinweise .....	618

### Kapitel 14 Strukturanalyse mithilfe von UV/Vis-Spektren 619

14.1	Isolierte Chromophore .....	620
14.1.1	Die Carbonylgruppe: Absorptionen von Ketonen und Aldehyden	620
14.1.2	Die Carbonylgruppe: Absorptionen von Carbonsäuren, Estern und Amiden .....	623
14.1.3	Unkonjugierte Alkene .....	625
14.2	Konjugierte Chromophore .....	626
14.2.1	Diene und Polyene .....	626
14.2.2	$\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen .....	627
14.3	Aromatische Verbindungen .....	629
14.4	Beispiele für natürlich vorkommende Chromophore .....	635
14.4.1	Aminosäuren, Peptide und Proteine .....	635
14.4.2	Nucleinsäuren und Polynucleotide .....	637
14.4.3	Porphyrine und Metalloporphyrine .....	637

14.5	Sterische Effekte .....	638
14.6	Lösungsmittelleffekte und dynamische Gleichgewichte – Beispiele .....	640
14.7	Untersuchung von Wasserstoffbrückenbindungen .....	641
14.8	Homokonjugation .....	642
14.9	Charge-Transfer-Banden .....	644
14.10	Die Woodward-Fieser-Regeln .....	646
	Literaturhinweise .....	653
<b>Übungsaufgaben</b>		<b>655</b>
<b>Register</b>		<b>697</b>



## Bonus-Material

<b>TEIL V</b>	<b>Kombinierte Aufgaben</b>	<b>1</b>
<b>Kapitel 15</b>	<b>Praxisnahe kombinierte Aufgaben</b>	<b>3</b>
15.1	Einleitung .....	4
15.2	Kombinierte Aufgabe 1 mit Lösungsbeispiel .....	6
15.3	Kombinierte Aufgaben .....	13
<b>Übungsaufgaben</b>		<b>1</b>
<b>Lösungen</b>		<b>1</b>

# Tabellenverzeichnis

<b>Kernspinresonanzspektroskopie</b>		<b>4.5</b>	Kopplungskonstanten von $^{15}\text{N}$ -Kopplungen über mehr als eine Bindung. ....	175
<b>2.1</b>	NMR-Eigenschaften einiger Nuklide. ....	25		
<b>2.2</b>	Häufig vorkommende Spin-Spin-Aufspaltungsmuster erster Ordnung. ....	48		
<b>3.1</b>	Substituentenparameter $S_i$ für die Berechnung der chemischen Verschiebung aromatischer Protonen nach Gleichung 3.4. ....	95		
<b>3.2</b>	$^1\text{H}$ -chemische Verschiebungen von einigen Methylgruppen in Verbindung 3-25 in Abhängigkeit vom Lösungsmittel. ....	101		
<b>3.3</b>	Substituentenparameter für Methylgruppen an Cyclohexan. ....	111		
<b>3.4</b>	Substituentenparameter für eine Reihe von funktionellen Gruppen X zur empirischen Berechnung der $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebung von gesättigten Kohlenstoffatomen. ....	113		
<b>3.5</b>	Substituentenparameter für die empirische Berechnung der $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen von aromatischen Kohlenstoffatomen. ...	116		
<b>3.6</b>	Chemische Verschiebungen von Methyl- und Methylengruppen. ....	118		
<b>3.7</b>	Chemische Verschiebungen gesättigter Ringsysteme. ....	120		
<b>3.8</b>	Chemische Verschiebungen von Alkenen. ....	121		
<b>3.9</b>	Chemische Verschiebungen von aromatischen Verbindungen. ....	122		
<b>3.10</b>	Chemische Verschiebungen von Carbonylverbindungen. ....	123		
<b>4.1</b>	Kopplungskonstanten für Kopplungen über eine Bindung ( $^1J$ ). ....	168		
<b>4.2</b>	Kopplungskonstanten geminaler Kopplungen zwischen Protonen (H-C-H). ....	170		
<b>4.3</b>	Kopplungskonstanten vicinaler Kopplungen zwischen Protonen (H-C-C-H). ....	172		
<b>4.4</b>	Kopplungskonstanten von $^{13}\text{C}$ -Kopplungen außer $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ . ....	174		
<b>Massenspektrometrie</b>		<b>7.1</b>	Ionisierungsmethoden. ....	313
		<b>7.2</b>	Elektronenaffinitäten einiger typischer organischer Moleküle. ....	315
		<b>7.3</b>	Einige typische Reaktantgase, die positiv geladene Reaktant-Ionen liefern. ....	320
		<b>7.4</b>	Einige typische Reaktantgase, die negativ geladene Reaktant-Ionen liefern. ....	321
		<b>7.5</b>	Einige typische Reaktantgase, die zur chemischen Ionisierung durch Ladungsaustausch eingesetzt werden. ....	322
		<b>7.6</b>	Einige Substanzklassen, die unter ESI-Bedingungen ionisiert werden können. ....	332
		<b>7.7</b>	Leistungsdaten einiger Massenspektrometern. ....	357
		<b>8.1</b>	Hydrid-Ionen-Affinitäten ( <i>HIAs</i> ) einiger Carbokationen. ....	369
		<b>8.2</b>	Massen häufig auftretender kationischer Fragment-Ionen mit abgeschlossener Elektronenschale und die zugehörigen Summenbeziehungswise Konstitutionsformeln. ...	375
		<b>8.3</b>	Massen häufig auftretender neutraler Fragmente und die zugehörigen Summenbeziehungswise Konstitutionsformeln. ..	376
		<b>9.1</b>	Exakte Massen und natürliche Häufigkeiten einiger Elemente. ....	438
		<b>9.2</b>	Die Massen der 20 Standard-Aminosäurereste. ....	459
		<b>10.1</b>	$\Delta_S H$ - und <i>PA</i> -Werte einiger organischer Verbindungen in der Gasphase. ....	477
<b>Schwingungsspektroskopie</b>		<b>11.1</b>	IR-Eigenschaften einiger organischer Lösungsmittel. ....	502
		<b>12.1</b>	Charakteristische IR-Gruppenfrequenzen einiger funktioneller Gruppen und Verbindungsklassen. ....	528

12.2	Charakteristische Raman-Gruppenfrequenzen einiger funktioneller Gruppen und Verbindungsklassen. ....	539	13.5	Auswirkung eines zunehmend größeren konjugierten Systems in Alkenen auf die Lage des Maximums der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorption. ....	612
12.3	Zuordnung von Wellenzahlbereichen in IR-Spektren zu Gruppen wichtiger funktioneller Gruppen für die vorbereitende Analyse. ....	547	13.6	Kurzwellige Grenzwellenlängen einiger Lösungsmittel in der UV/Vis-Spektroskopie. ....	614
12.4	Wellenzahlbereich der Banden der C=O-Streckschwingungen für eine Reihe von Carbonylverbindungen mit einer Carbonylgruppe. ....	556	14.1	Absorptionsdaten einiger aliphatischer Aldehyde und Ketone. ....	621
12.5	Charakteristische IR-Absorptionsbanden von substituierten Benzolringen in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster. ....	560	14.2	Auswirkungen von Heteroatomsubstituenten am Carbonylkohlenstoffatom auf die $n \rightarrow \pi^*$ -Bande. ....	623
12.6	COC- und COH-Gruppenfrequenzen. ....	567	14.3	UV-Absorptionsdaten einiger unkonjugierter Alkene. ....	625
12.7	Charakteristische Wellenzahlbereiche von IR-Banden phosphor- und schwefelhaltiger Verbindungen. ....	575	14.4	UV-Absorptionsdaten einiger Alkene mit unterschiedlich großen konjugierten Systemen. ....	627
12.8	Charakteristische Wellenzahlbereiche von IR-Banden einiger heterocyclischer Verbindungsklassen. ....	579	14.5	UV-Absorptionsdaten einiger alkylsubstituierter Alkene in Ethanol. ....	627
12.9	Charakteristische Wellenzahlbereiche von IR-Banden einiger bor- und siliciumhaltiger funktioneller Gruppen. ....	584	14.6	UV/Vis-Absorptionsdaten einiger $\alpha, \beta$ -ungesättigter Carbonylverbindungen in Ethanol. ....	628
<b>Elektronenabsorptionsspektroskopie</b>					
13.1	Elektronische Absorptionsdaten einiger wichtiger isolierter Chromophore. ....	596	14.7	Benennung der UV-Absorptionsbanden von Benzol (in Hexan) mithilfe verschiedener Nomenklatursysteme. ....	630
13.2	Einige physikalische Größen und ihre in der UV/Vis-Spektroskopie häufig verwendeten Einheiten. ....	597	14.8	UV-Absorptionsdaten einer Reihe von Benzol-Derivaten. ....	631
13.3	Einige nützliche Umrechnungsfaktoren zwischen den Einheiten der Wellenzahl und der Frequenz von Lichtquanten sowie der zugehörigen Energie. ....	598	14.9	UV-spektroskopische Daten wichtiger Chromophore in Proteinen. ....	636
13.4	Einfluss des Lösungsmittels auf die Lage des Maximums und den molaren Extinktionskoeffizienten der beiden elektronischen Übergänge von Mesityloxid im UV-Bereich. ....	604	14.10	Woodward-Fieser-Regeln für die Berechnung der Lage des Absorptionsmaximums von Dienen und Polyenen mit einer Genauigkeit von etwa 3 nm. ....	646
			14.11	Woodward-Fieser-Regeln für die Berechnung der Lage des Absorptionsmaximums von ungesättigten, konjugierten Carbonylverbindungen. ....	649



# Vorwort zur deutschen Ausgabe

Die vorliegende deutsche Ausgabe des amerikanischen Lehrbuchs *Organic Structural Spectroscopy* beschäftigt sich mit der spektroskopischen Strukturaufklärung organischer Verbindungen – einem naturwissenschaftlich multidisziplinären Gebiet, dessen Verständnis und praktische Anwendung vor allem Kenntnisse aus den unterschiedlichsten Bereichen der Chemie und der Physik erfordert. Von besonderer Bedeutung sind dabei Korrelationen zwischen strukturellen und physikalischen Eigenschaften der Moleküle als Grundlage zur Ermittlung molekularer Strukturen. Darüber hinaus spielen aber – insbesondere in der Massenspektrometrie – auch charakteristische chemische Reaktionen von Molekülen, Ionen und Radikalen eine große Rolle, weil sie mithilfe spektroskopischer Methoden verfolgt werden können und Rückschlüsse auf Strukturelemente der ursprünglichen Reaktanten zulassen. Zur Messung der für die Aufklärung oder Identifizierung von molekularen Strukturen benötigten physikalischen Eigenschaften der Analyte sind mehr oder weniger komplexe Instrumente und Verfahren erforderlich, die in den letzten Jahrzehnten technisch und methodisch sowohl allgemein als auch zur Lösung vieler spezifischer Fragestellungen enorm weiterentwickelt worden sind. Instrumentelle und methodische Innovationen sind dabei vor allem in der Massenspektrometrie und in der Kernspinresonanzspektroskopie zu verzeichnen gewesen. Die spektroskopische Analyse beruht somit einerseits fest auf den unverrückbaren Grundlagen der Naturwissenschaften und spiegelt deren Gesetzmäßigkeiten in verschiedenster Weise wider, andererseits ist sie aber auch einem lebhaften instrumentell-apparativen Wandel ausgesetzt. Diesen Aspekten versucht das Buch gerecht zu werden, indem es auf der einen Seite die Grundlagen und Zusammenhänge ausführlich beschreibt und erklärt, sich auf der anderen Seite aber auch mit jüngeren instrumentellen Entwicklungen, Methoden und Verfahren beschäftigt, die in der Praxis zunehmend von Bedeutung sind. Naturgemäß besteht nicht nur in der Chemie, sondern auch in den angrenzenden Wissenschaften, wie zum Beispiel in der Lebensmittelchemie, den Umweltwissenschaften, der Biologie, der Medizin, der Pharmazie und der Forensik, ein reges Interesse an der Identifizierung bekannter und/oder Strukturaufklärung unbekannter chemischer Verbindungen.

Bei der Konzeption des Buches wurde der Vorstellung neuerer Entwicklungen gebührend viel Platz eingeräumt, um dem Studenten einen Bezug zur aktuellen Praxis zu vermitteln. Daneben wurde allerdings auch großer Wert darauf gelegt, die physikalischen und chemischen Grundlagen der diversen spektroskopischen Methoden ausführlich zu erläutern, damit der Leser die fundamentalen Zusammenhänge wirklich verstehen kann. Auf diese Weise wird eine *effektive* Anwendung des Gelernten unserer Ansicht nach überhaupt erst möglich – sowohl bei der Planung und Durchführung spektroskopischer Messungen als auch bei der Auswertung von Spektren zur Identifizierung und/oder Strukturaufklärung von organischen Verbindungen. Außerdem führt diese Art der Beschäftigung mit einem Themengebiet erfahrungsgemäß zu einem langfristigeren Lernerfolg als das weniger mühevoll, schnelle – aber eben auch oberflächliche – bloße Lernen von Fakten. Daher und wegen ihrer großen Bedeutung sollte das intensive Studium der Spektroskopie die Mühe wert sein, auch wenn der Studienalltag oftmals kaum genügend Zeit dafür zu lassen scheint. Es lohnt sich!

Im Sinne der Konzeption des Buches haben wir bei der Bearbeitung der vorliegenden deutschen Ausgabe die grundlegenden Erklärungen an Stellen, an denen es uns besonders sinnvoll

erschien, noch erweitert beziehungsweise vertieft. Die Komplexität der Thematik verlangt eine möglichst korrekte und präzise Beschreibung, um falsche Vorstellungen und unnötige Schwierigkeiten beim Verstehen der Zusammenhänge von vornherein zu vermeiden. Aus diesem Grund haben wir den Text, die Übungsaufgaben und die Abbildungen gegenüber dem amerikanischen Original an vielen Stellen gründlich überarbeitet und präzisiert. Dies gilt insbesondere für die Kapitel zur Massenspektrometrie: Hier haben wir zum Beispiel die zahlreichen mechanistischen Details der Chemie organischer Ionen *in der Gasphase* in Kapitel 8 wesentlich verfeinert.

Die Teile I bis IV des Buches behandeln die klassischen großen Methoden der spektroskopischen Analyse:

- NMR-Spektroskopie (Kernspinresonanzspektroskopie)
- Massenspektrometrie
- Infrarot- und Raman-Spektroskopie (Schwingungsspektroskopie)
- UV/Vis-Spektroskopie (Elektronenabsorptionsspektroskopie)

Die Reihenfolge der Themengebiete unterscheidet sich hier von der in anderen Werken häufig üblichen, unter anderem historisch bedingten Reihenfolge. Die Anordnung erfolgte dabei bewusst und trägt der heutzutage deutlich größeren Bedeutung der NMR-Spektroskopie und der Massenspektrometrie in der Strukturaufklärung organischer Substanzen Rechnung. Inhaltlich bietet das Buch einerseits alle relevanten Informationen und Erklärungen zur Spektroskopie, die für die Bachelor-Studiengänge Chemie und Biochemie von Bedeutung sind. Andererseits beschäftigt sich der Text an vielen Stellen auch mit weiterführenden und komplexeren Fragestellungen, die für die Master-Studiengänge sowie für praktizierende Naturwissenschaftler und Spektroskopiker von Interesse sein können. In dieser Hinsicht bildet das Buch ein Bindeglied zwischen einem Anfängerlehrbuch und spezialisierten Monographien. Dennoch ist es vor allem auch für den spektroskopischen Anfänger gedacht. Dies spiegelt sich darin wider, dass jedes Themengebiet zunächst von Beginn an eingeführt wird, bevor komplexere Zusammenhänge, Methoden und Verfahren zur Sprache kommen.

Insbesondere in den Kapiteln zur NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie werden entsprechend der rasanten Entwicklung in jüngerer Zeit neben den grundlegenden Aspekten auch zahlreiche Themen wie methodische oder instrumentelle Neuerungen, die in der modernen Spektroskopie von besonderem Interesse sind, ausführlich besprochen.

Das vorliegende Buch behandelt alle wichtigen Grundlagen und Verfahren der NMR-Spektroskopie, die für die Strukturaufklärung organischer und bioorganischer Verbindungen von Bedeutung sind. Dabei wird einerseits besonderer Wert auf eine ausführliche Diskussion der theoretischen Grundlagen der chemischen Verschiebung und der Kopplung sowie auf die daraus folgenden Anwendungen in der Praxis der Strukturaufklärung gelegt. Andererseits nehmen auch die weiterführenden Themen der eindimensionalen NMR-Spektroskopie, wie beispielsweise die Festkörper-NMR-Spektroskopie, Doppelresonanz-Experimente, der Kern-Overhauser-Effekt, spektrale Editierungen und Phasenzyklisierungen, sowie die Grundlagen und verschiedenen Verfahren der zweidimensionalen NMR-Spektroskopie, wie zum Beispiel die Experimente COSY, HETCOR, HMQC, HMBC und die *J*-aufgelöste 2D-NMR-Spektroskopie, einen ihrer großen Bedeutung entsprechend breiten Raum ein. Darüber hinaus werden auch Themen wie höherdimensionale NMR-Experimente (3D, 4D) zur Untersuchung von Proteinen, gepulste Feldgradienten und die diffusionsaufgelöste NMR-Spektroskopie (DOSY) besprochen.

Im massenspektrometrischen Teil wird zunächst die große Vielfalt der modernen Ionisierungsmethoden (wie EI, CI, MALDI, ESI und APCI) und Massenanalytoren (wie TOF, FT-ICR, QIT, Quadrupol-Massenfilter, Orbitrap) eingehend beschrieben. Anschließend werden die physikalischen und chemischen Aspekte der Anregung und Fragmentierung von Ionen in der Gasphase (zum Beispiel CID, ECD und ETD) sowie die Bedeutung metastabiler Ionen erläutert. Die Fragmentierung der verschiedenartigen Molekül-Ionen wird mechanistisch detailliert aus der Sicht der Chemie organischer Ionen in der Gasphase formuliert und diskutiert. Auch die thermodynamischen Aspekte der Gasphasenchemie bezüglich der Ionisierung und Fragmentierung sowie der Einsatz massenspektrometrischer Methoden zur experimentellen Ermittlung intrinsischer Moleküleigenschaften wie Gasphasenbasizitäten, Elektronenaffinitäten und Dissoziationsenergien kommen ausführlich zur Sprache. Außerdem werden verschiedene Aspekte der quantitativen massenspektrometrischen Analyse vorgestellt, die nochmals verdeutlichen, auf welcher vielfältigen Weise die chemische, methodische und anwendungsorientierte Forschung in der spektroskopischen Analyse heutzutage miteinander verquickt sind.

Besonders hervorzuheben ist noch die große Zahl der Übungsaufgaben zu den einzelnen Kapiteln und vor allem die Sammlung von kombinierten Übungsaufgaben in Teil V auf unserer CWS-Seite. Letztere spiegeln die Praxis strukturanalytischer Problemstellungen wider. Insgesamt sind die Aufgaben daher einerseits zur Prüfungsvorbereitung während des Studiums geeignet, andererseits können sie aber auch zum Erlernen und Festigen der im Forschungs- oder Analytiklabor geforderten Fähigkeiten dienen, mithilfe spektroskopischer Daten die Struktur organischer Verbindungen zu ermitteln.

In deutschen Texten wird anstelle des im Englischen üblichen Dezimalpunktes normalerweise das Dezimalkomma verwendet. Das haben wir natürlich auch im Text dieses Buches entsprechend umgesetzt. Aus Gründen der Praxisnähe haben wir uns allerdings entschlossen, in der Skalenbeschriftung der abgebildeten NMR- und Massenspektren den Dezimalpunkt bei den chemischen Verschiebungen beziehungsweise  $m/z$ -Werten beizubehalten, auch wenn sich daraus eine gewisse Inkonsistenz ergibt.

Wir hoffen und glauben, mit dieser ersten deutschen Ausgabe des Buches *Spektroskopie – Strukturaufklärung in der organischen Chemie* eine optimierte Version der amerikanischen Ausgabe erarbeitet zu haben, die bei den Lesern das Interesse für das wichtige und multidisziplinäre Themengebiet der Spektroskopie organischer Verbindungen weckt und darüber hinaus das nötige Rüstzeug für Prüfungen, praktische Anwendungen, fachliche Diskussionen und vielleicht auch neue Ideen in diesem Fachgebiet vermittelt.

*Prof. i.R. Dr. Heinrich Christian Marsmann*  
Paderborn

*Prof. Dr. Dietmar Kuck*  
Bielefeld

*Dr. Carsten Biele*  
Horn-Bad Meinberg





# Einführung in die spektroskopische Strukturaufklärung

<b>1.1</b>	<b>Der spektroskopische Zugang zur Molekülstruktur.....</b>	<b>2</b>
<b>1.2</b>	<b>Das elektromagnetische Spektrum .....</b>	<b>3</b>
<b>1.3</b>	<b>Molekülmasse und Summenformel .....</b>	<b>5</b>
<b>1.4</b>	<b>Strukturisomere und Stereoisomere .....</b>	<b>7</b>
<b>1.5</b>	<b>Beiträge der verschiedenen spektroskopischen Methoden .....</b>	<b>10</b>
1.5.1	Kernspinresonanzspektroskopie .....	10
1.5.2	Massenspektrometrie .....	11
1.5.3	Schwingungsspektroskopie .....	12
1.5.4	Elektronenabsorptionsspektroskopie.....	12

1

ÜBERBLICK

### Nach der Durcharbeitung dieses Kapitels werden Sie

- die Bedeutung der verschiedenen spektroskopischen Methoden für die Strukturaufklärung organischer Verbindungen kennen gelernt haben,
- mit dem elektromagnetischen Spektrum und seinen verschiedenen Bereichen vertraut sein,
- die Begriffe einfachste Summenformel und wahre Summenformel unterscheiden sowie die einfachste Summenformel aus dem Ergebnis einer Elementaranalyse herleiten können,
- in der Lage sein, aus einer Summenformel die Anzahl der ungesättigten Stellen – den sogenannten Ungesättigtheitsgrad – in einem Molekül zu berechnen sowie
- verschiedene Typen von Isomeren kennen gelernt haben und zwischen den Begriffen Isomer und Konformer unterscheiden können.

## 1.1 Der spektroskopische Zugang zur Molekülstruktur

Wie kann ich die molekulare Struktur einer unbekanntem Substanz ermitteln? Diese Frage nach struktureller Information zu Feststoffen, Flüssigkeiten oder Gasen – die beispielsweise in kristalliner, pulverförmiger oder glasartiger Form sowie als Gemisch oder Reinstoff vorliegen können – stellt sich Chemikern aus den unterschiedlichsten Fachrichtungen jeden Tag erneut, zum Beispiel

- einem Synthesechemiker nach der Durchführung einer neuen chemischen Reaktion,
- einem Naturstoffchemiker, der auf der Suche nach neuen, pharmakologisch interessanten Substanzen aus den verschiedensten Organismen – wie Pflanzen, Pilzen oder Mikroorganismen – isoliert,
- einem forensischen Chemiker, der Medikamente, Drogen oder Gifte aus einem Opfer oder einem Verdächtigen identifizieren muss,
- einem Umweltchemiker, der die Auswirkungen von Substanzen untersucht, die Böden, Wasservorkommen oder die Atmosphäre verunreinigen,
- einem archäologisch tätigen Chemiker, der Informationen zur Ernährung in früheren Kulturen aus Nahrungsmittelspuren in alten Tonwaren gewinnen will,
- einem Biochemiker oder Physiologen, der Stoffwechselprozesse im menschlichen Körper untersucht,
- einem Geochemiker, der in Proben aus unterschiedlichen Gesteinsschichten nach neuen Rohstoffquellen sucht.

Beugungsmethoden bieten eigentlich die ideale Lösung für viele chemische Strukturprobleme, weil sie häufig Daten zur vollständigen Struktur des untersuchten Moleküls liefern. Die Ausstattung, die zur Durchführung von Neutronen- oder Elektronenbeugungsexperimenten erforderlich ist, steht wegen des großen beziehungsweise sehr großen apparativen Aufwands aber nur begrenzt zur Verfügung. Außerdem sind diese Methoden nur für relativ kleine Moleküle einsetzbar. Im Gegensatz dazu sind Röntgendiffraktometer, mit denen die Struktur auch von sehr großen Molekülen wie Proteinen mittels Röntgenbeugung (engl. *X-ray diffraction*) ermittelt werden kann, wesentlich weiter verbreitet. Allerdings muss die zu untersuchende Substanz für eine Strukturaufklärung mithilfe der Röntgenbeugung als Feststoff in *reiner* und *kristalliner* Form verfügbar sein – Mischungen sind nicht geeignet. Man nennt diese Methode deswegen auch Röntgenkristallographie. Darüber

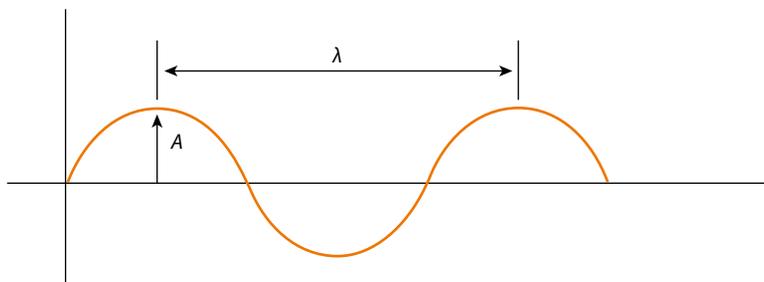
hinaus kann keine der genannten Beugungsmethoden die Strukturinformationen schnell genug liefern, um zum Beispiel dem alltäglichen zeitlichen Anspruch des Synthesechemikers, der seine Synthese mit dem nächsten Schritt fortsetzen will, oder des analytischen Chemikers, auf dessen Ergebnisse ein Staatsanwalt, ein Sportler oder ein Geologe wartet, gerecht werden zu können. Da die Röntgenkristallographie relativ zeitaufwendig ist, kann sie auch die häufig benötigte Menge an Ergebnissen einfach nicht in annehmbarer Zeit bereitstellen.

Verschiedene spektroskopische Methoden können dagegen eine Vielfalt von molekularen Strukturinformationen in kurzer Zeit liefern, wobei Substanzen in allen Aggregatzuständen und sowohl Reinstoffe als auch Mischungen untersucht werden können. Die dafür notwendige apparative Ausstattung ist heute routinemäßig verfügbar – je nach spektroskopischer Methode von relativ günstigen einigen Tausend Euro bis zu teuren Geräten mit Preisen im Millionenbereich. Der Prozess der Strukturaufklärung mithilfe spektroskopischer Methoden besitzt einen deduktiven (folgernden, schließenden) Charakter. Auf die unbekannte Substanz werden zunächst eine oder mehrere spektroskopische Methoden angewandt. Aus den dabei gewonnenen vielen einzelnen Daten kann jeweils auf bestimmte Eigenschaften oder Komponenten der Struktur geschlossen werden. Stehen genug Daten zur Verfügung, kann man durch deren Kombination und logische Verknüpfung die vollständige Struktur des Moleküls ableiten. Manchmal genügen aber auch Informationen zu Teilen der Struktur eines Moleküls, um die vorliegenden Fragen beantworten zu können. Dieses Buch beschäftigt sich mit den vier wichtigsten spektroskopischen Methoden, wobei besondere Schwerpunkte auf die Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie) und die Massenspektrometrie (MS) gelegt werden. Jede der Methoden liefert ihren eigenen speziellen Datensatz und trägt damit auf unterschiedliche Weise zur Aufklärung von Molekülstrukturen bei.

## 1.2 Das elektromagnetische Spektrum

Die meisten spektroskopischen Methoden nutzen elektromagnetische Wellen, um Informationen zu gewinnen, aus denen Schlussfolgerungen auf die Struktur eines Moleküls gezogen werden können. Man spricht von *elektromagnetischen Wellen* oder *elektromagnetischer Strahlung* – oder häufig einfach von *Licht* (insbesondere im sichtbaren Bereich; siehe unten) –, weil die damit verbundene Ausbreitung von Energie durch den Raum sowohl durch elektrische als auch durch magnetische Komponenten gekennzeichnet ist. Eine derartige Strahlung besitzt insofern Welleneigenschaften, als dass die Größe sowohl des magnetischen als auch des elektrischen Feldes an jedem Punkt im Raum, durch den sich die Welle ausbreitet, einer zeitabhängigen sinusförmigen Schwingung unterliegt. Die Wellen breiten sich dabei mit der Lichtgeschwindigkeit  $c$  aus, die im Vakuum  $c = 2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$  beträgt und in Luft nur wenig kleiner ist. In ► Abbildung 1.1 ist eine solche Sinusschwingung in einem Diagramm dargestellt. Auf der  $y$ -Achse wurde in diesem Fall die Größe des elektrischen oder magnetischen Feldes aufgetragen und auf der  $x$ -Achse der Ort im Raum entlang der Ausbreitungsrichtung der Welle. Die Kurve beschreibt also die Größe des jeweiligen Feldes an den verschiedenen Orten entlang der Ausbreitungsrichtung der Welle zu einem bestimmten Zeitpunkt. Die Länge einer vollen Periode einer solchen Sinuskurve nennt man die Wellenlänge  $\lambda$  der Welle. Sie entspricht zum Beispiel dem Abstand zweier benachbarter Maxima (siehe Abbildung 1.1) oder Minima der Kurve. Die Anzahl der vollständigen Sinusschwingungen, denen die Größe des Feldes an einem bestimmten Ort pro Zeiteinheit unterliegt, bezeichnet

man als die Frequenz  $\nu$  der elektromagnetischen Welle. Sie wird üblicherweise in der Einheit Hertz (Hz) angegeben, wobei ein Hertz einer Schwingung pro Sekunde entspricht:  $1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$ . Die Frequenz und die Wellenlänge einer elektromagnetischen Welle sind zueinander *umgekehrt* proportional, wobei sie durch die Lichtgeschwindigkeit als Proportionalitätskonstante verknüpft sind:  $\nu = c / \lambda$ . Somit wird die Frequenz der Welle mit wachsender Wellenlänge immer kleiner und umgekehrt. Das Maximum der Sinuswelle nennt man ihre Amplitude ( $A$  in Abbildung 1.1). Die Amplitude kann als Maß für die Intensität  $I$  der elektromagnetischen Strahlung betrachtet werden. Elektromagnetische Strahlung besitzt aber nicht nur Welleneigenschaften, sondern auch Teilcheneigenschaften. Letztere spielen bei der Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie eine große Rolle, da die Strahlung sowohl bei der Emission als auch bei der Absorption durch Materie nur in Paketen oder Teilchen bestimmter Energie abgegeben oder aufgenommen werden kann. Diese Energieportionen elektromagnetischer Strahlung nennt man Lichtquanten. Jedes Lichtquant besitzt eine charakteristische Energie  $E$ , die direkt proportional zur Frequenz der Strahlung ist:  $E = h\nu$  – die Proportionalitätskonstante in dieser Beziehung ist das so genannte Planck'sche Wirkungsquantum  $h$  ( $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ). Die Energie der Lichtquanten ist also umso größer, je größer die Frequenz der elektromagnetischen Strahlung ist – und wegen der umgekehrten Proportionalität zwischen Wellenlänge und Frequenz ist die Energie umso kleiner, je größer die Wellenlänge ist:  $E = h\nu = hc / \lambda$ .

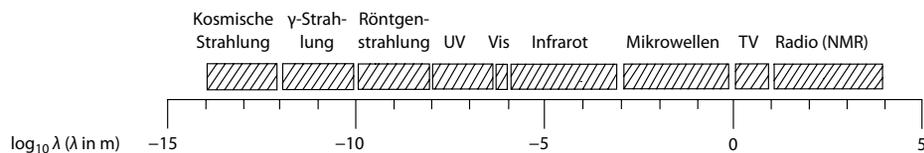


**Abbildung 1.1:** Schematische Darstellung von eineinhalb Perioden einer elektromagnetischen Welle.

Die Art der Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie ist stark von der Energie der Lichtquanten und somit von der Wellenlänge der Strahlung abhängig. Deswegen wurde das Wellenlängenspektrum der elektromagnetischen Strahlung – das so genannte *elektromagnetische Spektrum* – in mehrere Wellenlängenbereiche eingeteilt und die zugehörigen Strahlungsarten wurden unterschiedlich benannt (► Abbildung 1.2). Kosmische,  $\gamma$ - und Röntgenstrahlung weisen die kleinsten Wellenlängen und somit die höchsten Energien auf, während Radiowellen die größten Wellenlängen und somit die geringsten Energien besitzen. In Abbildung 1.2 wächst die Wellenlänge von links nach rechts, die Frequenz und die Energie steigen dagegen von rechts nach links.

Die Methoden der Elektronenabsorptions-, der Schwingungs- und der NMR-Spektroskopie beruhen auf der Absorption von elektromagnetischer Strahlung aus dem ultravioletten (UV) oder sichtbaren (engl. *visible*; Vis), dem infraroten beziehungsweise dem Radiowellenbereich des elektromagnetischen Spektrums. Bei jeder dieser Methoden werden Moleküle durch die Absorption von Quanten passender Energie der elektromagnetischen Strahlung aus bestimmten energetischen Grundzuständen in angeregte Energiezustände angehoben. Im Fall der NMR-Spektroskopie ändert

sich dadurch nur der Spinzustand von Atomkernen, während die Moleküle bei der Infrarot-Spektroskopie (einer Schwingungsspektroskopie) zwischen definierten molekularen Schwingungszuständen wechseln. Die UV/Vis-Spektroskopie (Elektronenabsorptionsspektroskopie) ist schließlich mit der Anregung von Molekülen in höhere, energiereichere elektronische Zustände verbunden. Die absorbierte Energie liegt bei der UV/Vis-Spektroskopie im Bereich von etwa 160 bis 600 kJ mol<sup>-1</sup>, bei der Infrarot-Spektroskopie im Bereich von etwa 10 bis 40 kJ mol<sup>-1</sup> und bei der NMR-Spektroskopie im Bereich von etwa 10<sup>-5</sup> bis 10<sup>-4</sup> kJ mol<sup>-1</sup>. Jede der genannten spektroskopischen Methoden arbeitet also mit einer bestimmten Strahlungsart aus einem zusammenhängenden Abschnitt des elektromagnetischen Spektrums. Bei der Massenspektrometrie werden dagegen die Massen von zuvor erzeugten Ionen *gemessen* und nicht die Energie von absorbierter elektromagnetischer Strahlung – deswegen ist die Massenspektrometrie eine *Spektrometrie* und keine *Spektroskopie* und auch nicht mit einem bestimmten Bereich des elektromagnetischen Spektrums assoziiert.



**Abbildung 1.2: Das elektromagnetische Spektrum.** Angegeben sind die Namen der Strahlungsarten, die den verschiedenen Wellenlängenbereichen zugeordnet werden. Man beachte, dass die Wellenlänge logarithmisch aufgetragen ist.

## 1.3 Molekülmasse und Summenformel

Die Bestimmung der Molekülmasse beziehungsweise der relativen Molekülmasse und der Summenformel ist ein wichtiger Schritt bei der Strukturaufklärung. Zu den traditionellen, nichtspektroskopischen Methoden zur Ermittlung dieser Informationen gehören zum Beispiel die Messung der Gefrierpunktserniedrigung, der Siedepunkterhöhung oder von Dampfdruckänderungen. Die apparative Ausstattung zur Durchführung dieser klassischen physikalisch-chemischen Verfahren ist zwar weder teuer noch besonders komplex, aber dennoch für den Synthesechemiker kaum noch verfügbar. Stattdessen wird die Molekülmasse heute üblicherweise verlässlicher und leichter mithilfe der Massenspektrometrie ermittelt (siehe Teil II).

Die hochauflösende Massenspektrometrie kann die Summenformel auch direkt liefern – das heißt die Identität und die Anzahl der Atome jedes Elements im Molekül, wie zum Beispiel C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O für Cyclohexanon. Mithilfe der früher üblicheren Methode der quantitativen Elementaranalyse kann die *einfachste Summenformel* bestimmt werden, also die Summenformel mit den kleinstmöglichen ganzzahligen Indices. Die mit der hochauflösenden Massenspektrometrie erhältliche *wahre Summenformel* des Moleküls muss nicht unbedingt der einfachsten Summenformel entsprechen, ist mit dieser aber in jedem Fall durch einen ganzzahligen Faktor korreliert. Die einfachste Summenformel von Ethan lautet beispielsweise CH<sub>3</sub>, die wahre Summenformel, welche auch die tatsächliche Zusammensetzung eines Ethanmoleküls wiedergibt, ist dagegen (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oder C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Analog ergibt sich für die einfachste Summenformel von Cyclohexan ein wenig informatives CH<sub>2</sub>, während die wahre Summenformel C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> lautet.

Fast alle Journals, die Forschungsergebnisse aus der synthetischen oder Naturstoffchemie veröffentlichen, verlangen zu neuen Verbindungen genaue Elementaranalysen als Nachweis ihrer Reinheit. Es gibt kommerzielle Laboratorien, die solche Elementaranalysen durchführen. Viele Forschungslaboratorien besitzen aber auch selbst die dafür notwendige Ausstattung. Das unmittelbare Ergebnis einer Elementaranalyse besteht zunächst in der gewichtsprozentualen Zusammensetzung der Probe aus den verschiedenen Elementen wie Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und anderen. Der Sauerstoffanteil kann infolge der Messmethode nicht direkt ermittelt werden und wird deswegen üblicherweise aus der Differenz zur Gesamtmasse der Probe berechnet. Aus den gewichtsprozentualen Anteilen  $X_i$  der verschiedenen Elemente erhält man die einfachste Summenformel auf dem nachfolgend beschriebenen Weg. Zunächst wird der prozentuale Massenanteil  $X_i$  jedes Elements durch die relative Atommasse  $M_i$  des Elements dividiert. Dadurch erhält man die relative Anzahl der Atome jedes Elements  $E_i$  ( $E_i = X_i / M_i$ ) in der Verbindung. Diese Zahlen entsprechen normalerweise noch nicht den Indices in der einfachsten Summenformel und sind in der Regel auch keine ganzen Zahlen. Deswegen müssen sie nun zunächst jeweils durch das kleinste aller  $E_i$  dividiert werden ( $E_i / E_{\min}$ ), um das einfachste Atomzahlverhältnis zu berechnen, in dem die relative Atomanzahl eines der Elemente genau 1,00 beträgt, während alle anderen größer als 1 sind. Da an diesem Punkt der Prozedur meist aber nicht alle relativen Atomzahlen der verschiedenen Elemente ganzzahlig sind, müssen alle Zahlen noch mit der kleinsten ganzen Zahl  $n$  multipliziert werden ( $nE_i / E_{\min}$ ), die zu einem vollständig ganzzahligen Atomzahlverhältnis führt, um die einfachste Summenformel endgültig zu ermitteln. Diese Prozedur wird im Folgenden an einem Beispiel noch einmal veranschaulicht:

Element	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff
$X_i$	48,57	8,19	43,24
$E_i = X_i / M_i$	$\frac{48,57}{12,01} = 4,04$	$\frac{8,19}{1,008} = 8,13$	$\frac{43,24}{16,00} = 2,70$
$E_i / E_{\min}$	$\frac{4,04}{2,70} = 1,50$	$\frac{8,13}{2,70} = 3,01$	$\frac{2,70}{2,70} = 1,00$
$nE_i / E_{\min}$	$2 \times 1,50 = 3$	$2 \times 3,01 \approx 6$	$2 \times 1,00 = 2$
<b>Einfachste Summenformel</b>	$C_3$	$H_6$	$O_2$

Wie bereits erwähnt ergeben diese Berechnungen nur die einfachste Summenformel und nicht die wahre Summenformel. Darüber hinaus weist die Methode Schwächen bei der Unterscheidung zwischen nur kleinen Differenzen zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff auf. Außerdem ist sie anfällig für experimentell bedingte Fehler in den Prozentzahlen der Massenanteile – insbesondere im Fall des Sauerstoffs. Aus diesem Grund wird heute meist die hochauflösende Massenspektrometrie zur Bestimmung der Summenformel bevorzugt eingesetzt, auch wenn diese wiederum mit ihren eigenen Einschränkungen verbunden ist (siehe Teil II). Um möglichst genaue und zuverlässige Ergebnisse zu erhalten, werden deswegen häufig sowohl eine Elementaranalyse als auch eine hochauflösende Massenspektrometrie durchgeführt.

Wenn wir im Folgenden von der Summenformel sprechen, ist immer die wahre Summenformel gemeint. Die Summenformel liefert über die elementare Zusammensetzung hinaus weitere wichtige Informationen zur Struktur des Moleküls. Durch die Einführung *eines* Rings oder *einer* Doppelbindung in ein Alkan wird die Anzahl der Wasserstoffatome in diesem Molekül im Vergleich zu einem entsprechenden Alkan ohne Ring und ohne Doppelbindung beispielsweise um *zwei* verringert. Infolgedessen lautet die allgemeine Summenformel für die homologe Reihe der gesättigten Alkane  $C_nH_{2n+2}$ , die für einfach ungesättigte Alkene (eine Doppelbindung) und monocyclische Alkane dagegen  $C_nH_{2n}$ . Durch eine genauere Untersuchung der Summenformel kann man die Anzahl der ungesättigten Stellen oder Funktionalitäten im betreffenden Molekül ermitteln. Dabei entspricht jeder Ring numerisch *einer* solchen Stelle, jede Doppelbindung auch *einer* und jede Dreifachbindung *zwei* ungesättigten Stellen.

Die Gesamtzahl von ungesättigten Stellen und Funktionalitäten – der so genannte Ungesättigtheitsgrad  $U$  – ergibt sich aus Gleichung 1.1.

$$U = C + 1 - \frac{1}{2}(X - N) \quad (1.1)$$

In Gleichung 1.1 bedeuten  $C$  die Anzahl der Atome tetravalenter Elemente (Kohlenstoff, Silizium et cetera),  $X$  die Anzahl der Atome monovalenter Elemente (Wasserstoff und die Halogene) und  $N$  die Anzahl der Atome trivalenter Elemente (Stickstoff, Phosphor et cetera) in der Summenformel des Moleküls. Der Ausdruck ist eine Ableitung und Weiterentwicklung aus den allgemeinen Summenformeln für die homologen Reihen der gesättigten  $n$ -Alkane und Alkene. Für die gesättigten  $n$ -Alkane beträgt der Ungesättigtheitsgrad naturgemäß null. Atome bivalenter Elemente wie Sauerstoff und Schwefel tragen zwar zur Verlängerung der Ketten bei, aber nicht zur Erhöhung der Ungesättigkeit des Moleküls. Deswegen tritt ihre Anzahl in Gleichung 1.1 nicht auf. Für jedes Atom eines trivalenten Elements kommt eine Bindung hinzu, die abgesättigt werden muss, während durch jedes Atom eines monovalenten Elements eine Bindung abgesättigt wird. Daraus folgt der letzte Term in Gleichung 1.1. Der Ungesättigtheitsgrad von Cyclohexanon ( $C_6H_{10}O$ ) ergibt sich nach Gleichung 1.1 beispielsweise zu  $U = 6 + 1 - 0,5 \times (10 - 0) = 2$  – eine ungesättigte Funktionalität für den Ring und eine für die C=O-Doppelbindung in der Carbonylgruppe.

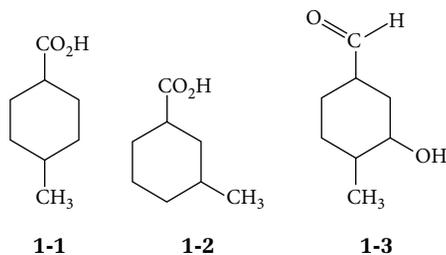
## 1.4 Strukturisomere und Stereoisomere

Im engeren Sinn umfasst die genaue Beschreibung der Struktur eines Moleküls neben der Summenformel und der Konnektivität der Atome – das heißt, der Information für jedes der Atome, mit welchen anderen Atomen es direkt verbunden ist – auch alle Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel, woraus sich wiederum die Stereochemie und Konformation des Moleküls ergibt, also seine eindeutige räumliche Struktur. Diese Informationen können aber normalerweise nur mithilfe der Röntgenkristallographie oder mancher Formen der mehrdimensionalen NMR-Spektroskopie ermittelt werden.

Soll eine Struktur spektroskopisch aufgeklärt werden, sind die Konnektivitäten, die Bindungslängen und die verschiedenen Winkel zunächst nicht bekannt. Ziel ist es dann, die Struktur

mithilfe von spektroskopischen Methoden deduktiv Schritt für Schritt zu bestimmen, indem auf der Grundlage der spektroskopischen Daten einzelne Komponenten des Moleküls identifiziert werden. Dies erfolgt durch den Nachweis von bestimmten Bindungen zwischen spezifischen Atomen und von Wechselwirkungen zwischen nicht kovalent verknüpften Atomen durch den Raum. Damit schließlich die vollständige Molekülstruktur abgeleitet werden kann, müssen mithilfe der verschiedenen spektroskopischen Methoden genügend Daten gesammelt und diese dann korrekt interpretiert und logisch kombiniert werden.

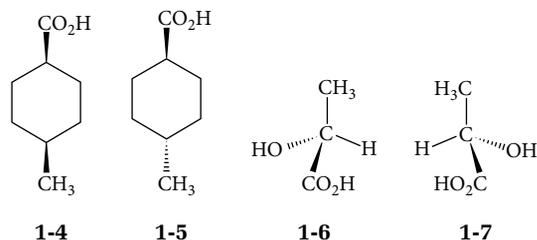
Der erste Schritt einer Strukturaufklärung besteht in der Regel in der Bestimmung der Summenformel, weil dadurch die Zahl der möglichen Strukturen bereits auf eine mehr oder weniger kleine Familie von Molekülen gleicher Summenformel, die als *Isomere* bezeichnet werden, eingegrenzt wird. Verschiedene Isomere können sich durch die Konnektivität ihrer Atome unterscheiden – so genannte *Strukturisomere* oder *Konstitutionsisomere* – oder bei gleicher Konnektivität durch die Anordnung ihrer Atome im Raum, wobei die Atome auch durch beliebige Rotationen um die Einfachbindungen des Moleküls ohne die Spaltung von Bindungen nicht zur Deckung gebracht werden können – dann spricht man von *Stereoisomeren*. (Können die Moleküle allein durch Rotationen um Einfachbindungen des Moleküls zur Deckung gebracht werden, handelt es sich nur um verschiedene Konformere zweier identischer Moleküle.)



Die Moleküle **1-1**, **1-2** und **1-3** besitzen zum Beispiel alle die Summenformel  $C_8H_{14}O_2$ , weisen aber offensichtlich unterschiedliche Strukturen auf. Da alle drei Moleküle unterschiedliche Konnektivitäten ihrer Atome zeigen, handelt es sich um Strukturisomere. Die Moleküle **1-1** und **1-2** bestehen aus den gleichen funktionellen Gruppen – einem  $C_6$ -Ring, einer Methylgruppe und einer Carboxylgruppe. Die Methylgruppe und die Carboxylgruppe besetzen aber unterschiedliche Positionen oder Stellungen am Ring. Deswegen werden solche Strukturisomere auch *Stellungsisomere* (engl. *positional isomers*) genannt. Molekül **1-3** trägt dagegen mehr und andere funktionelle Gruppen am Ring als die beiden anderen Moleküle. Die Strukturisomerenpaare **1-1/1-3** und **1-2/1-3** sind deswegen keine Stellungsisomere, sondern werden auch als *Funktionsisomere* (engl. *functional isomers*) bezeichnet. Um zwischen diesen verschiedenen Arten von Isomeren unterscheiden zu können, müssen die spektroskopischen Methoden Daten (1) zur Verknüpfung der verschiedenen Atome untereinander und (2) zur Differenzierung zwischen verschiedenen funktionellen Gruppen liefern.

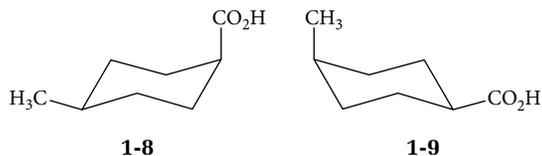
Bei genauerer Betrachtung von Molekül **1-1** stellt man fest, dass die Methyl- und die Carboxylgruppe entweder auf der gleichen oder auf verschiedenen Seiten des Rings lokalisiert sein können. Dies wird durch die perspektivischen Strukturformeln **1-4** und **1-5** verdeutlicht. Diese beiden Strukturen stellen unterschiedliche Moleküle dar, weil erst kovalente Bindungen aufgebrochen

werden müssten, um die Moleküle ineinander zu überführen. Sie weisen die gleiche Konnektivität ihrer Atome oder Konstitution auf, so dass sie keine Strukturisomere sind. Da sie sich aber durch die räumliche Anordnung ihrer Atome unterscheiden, handelt es sich um Stereoisomere.



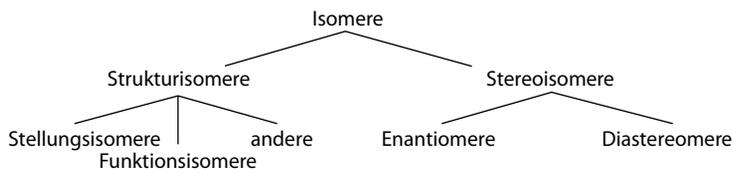
Ein anderer Typ von Stereoisomeren umfasst Paare von Molekülen, die sich wie Bild und Spiegelbild zueinander verhalten und somit nicht deckungsgleich sind. Dies ist zum Beispiel bei Molekülen wie **1-6** und **1-7** – zwei Formen der Milchsäure – der Fall, die genau *ein* so genanntes Stereozentrum enthalten. Ein solches Stereozentrum ist häufig ein  $sp^3$ -hybridisiertes Kohlenstoffatom, an das vier verschiedene Substituenten gebunden sind. Solche Stereoisomere werden *Enantiomere* genannt und als *chiral* bezeichnet. Stereoisomere, die keine Enantiomere darstellen, sich also nicht wie Bild und Spiegelbild verhalten, nennt man *Diastereomere*. Dies ist zum Beispiel bei den Molekülen **1-4** und **1-5** der Fall.

Zeichnet man den sechsgliedrigen Ring von Molekül **1-5** mehr dreidimensional, wird in Molekül **1-8** seine tatsächliche Konformation erkennbar – die so genannte Sesselkonformation. Der Ring solcher Moleküle weist eine gewisse Flexibilität auf und kann durch eine Reihe von Bindungswinkeldeformationen und Rotationen umklappen, wodurch Substituenten, die zuvor axiale Positionen besetzt haben, in äquatoriale Positionen wechseln und umgekehrt. Auf diese Weise kann Molekül **1-8** auch in Molekül **1-9** umgewandelt werden. Für die Umwandlung muss zwar eine Energiebarriere überwunden werden. Diese ist bei Raumtemperatur für viele Moleküle dieser Art aber klein genug, so dass ihre ständige wechselseitige Umwandlung mit merklicher Geschwindigkeit ablaufen kann.



Im weiteren Sinn kann man diese Moleküle als Stereoisomere betrachten – im Fall der Moleküle **1-8** und **1-9** als Diastereomere. Genau genommen handelt es sich aber *gar nicht* um Isomere, sondern um *Konformere*, weil sie ohne den Bruch einer kovalenten Bindung ineinander umgewandelt werden können. In Abhängigkeit von der Höhe der Energiebarriere und somit der Umwandlungsgeschwindigkeit bei der gegebenen Temperatur sowie der Zeitskala der spektroskopischen Methode kann unter bestimmten Umständen aber spektroskopisch zwischen solchen Konformeren unterschieden werden. Alle spektroskopischen Methoden können auf die ein oder andere Art zur Klärung der Stereochemie einer Verbindung beitragen. ► Abbildung 1.3 veranschaulicht noch einmal die Beziehungen zwischen den verschiedenen Typen von Isomeren.

**Abbildung 1.3:** Die Beziehungen der verschiedenen Typen von Isomeren.



Im Rest dieses Buches erläutern wir die spektroskopischen Methoden, die zur Ermittlung der beschriebenen strukturellen Informationen – der Summenformel, der Identität von funktionellen Gruppen, der Konnektivität der Atome und der räumlichen Anordnung der Atome – eingesetzt werden können. Im Idealfall liefern diese Methoden die vollständige Struktur des untersuchten Moleküls, einschließlich der Anordnung der Atome im Raum. Im folgenden Abschnitt umreißen wir kurz, mit welchen strukturellen Informationen jede der spektroskopischen Methoden zu einer erfolgreichen Strukturaufklärung beitragen kann.

## 1.5 Beiträge der verschiedenen spektroskopischen Methoden

### 1.5.1 Kernspinresonanzspektroskopie

Die Kernspinresonanzspektroskopie, Kernresonanzspektroskopie oder kurz NMR-Spektroskopie (NMR, engl. *nuclear magnetic resonance*) liefert Informationen über die Art, die Anzahl, die Konnektivität und die Wechselwirkungen der verschiedenen Atome eines Moleküls. Somit kann man allein mithilfe der NMR-Spektroskopie im günstigen Fall bereits die vollständige molekulare Struktur ermitteln, einschließlich der Anzahl bestimmter Atome, der Identität von funktionellen Gruppen, den Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Atomen und der räumlichen Anordnung der Atome. Für ein Ethanolmolekül kann man zum Beispiel schon aus einem einfachen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ablesen, dass es zwei Arten von Kohlenstoffatomen im Verhältnis 1:1 und drei Arten von Wasserstoffatomen im Verhältnis 3:2:1 enthält. Außerdem lässt sich aus den Spektren ableiten, dass das Molekül eine Methyl- und eine Methylengruppe besitzt, die nicht durch das Sauerstoffatom getrennt sind. Vielmehr sind deren direkte Nachbarschaft und die Verknüpfung der Methylengruppe mit dem Sauerstoffatom erkennbar. Im Fall dieses einfachen Moleküls kann somit aus dem  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum die vollständige Struktur abgeleitet werden. Darüber hinaus kann man mithilfe der NMR-Spektroskopie Informationen zu den Bindungseigenschaften von Hydroxylgruppen in Wasserstoffbrückenbindungen und folglich zum Aggregationsverhalten der Moleküle erhalten. Mit der NMR-Spektroskopie können nur Atomkerne untersucht werden, welche die quantenmechanische Eigenschaft eines Spins besitzen. In einem äußeren Magnetfeld weisen die Kerne zwei oder mehr energetisch nah beieinander liegende Spinzustände auf. Durch die Einstrahlung von Radiowellen passender Frequenz und somit Energie können die Kerne in höhere Spinzustände angeregt werden, wobei die Absorptionsfrequenzen gemessen werden. Die am häufigsten untersuchten Kerne sind das einfachste Wasserstoffisotop  $^1\text{H}$  (Proton) sowie das Kohlenstoffisotop  $^{13}\text{C}$ . Allerdings besitzen auch die meisten anderen Elemente des Periodensystems NMR-aktive Isotope.

Durch die Untersuchung der Spineigenschaften von Wasserstoff-, Kohlenstoff- und anderen Kernen in organischen, biologischen, organometallischen oder anorganischen Verbindungen kann jeder Kern in einem Molekül anhand eines physikalischen Parameters – der so genannten

chemischen Verschiebung (siehe Kapitel 3) – charakterisiert werden. Allein aus den chemischen Verschiebungen können einzelne Strukturelemente oder in einfachen Fällen vollständige Strukturen abgeleitet werden. Wechselwirkungen zwischen NMR-aktiven Kernen, die in Form von Kopplungskonstanten (siehe Kapitel 4) und Relaxationszeiten (siehe Kapitel 5) gemessen werden können, liefern Informationen über die Konnektivität der Atome. Da die Kopplung und die Relaxation auch vom Abstand der Kerne innerhalb eines Moleküls abhängen, sind mithilfe der NMR-Spektroskopie auch stereochemische Informationen erhältlich. Da zumindest einzelne Kerne im Verlauf von chemischen Reaktionen ihre Position innerhalb des Moleküls oder sogar zwischen verschiedenen Molekülen wechseln, wird die NMR-Spektroskopie auch dazu genutzt, die Kinetik von verschiedenen Reaktionstypen zu untersuchen.

NMR-Experimente können prinzipiell mit Proben in beliebigen Aggregatzuständen durchgeführt werden, aber routinemäßig werden in der Regel nur Flüssigkeiten beziehungsweise Lösungen vermessen. Für eine erfolgreiche  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie genügen schon Substanzmengen im Mikrogrammbereich, im Fall der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie im Milligrammbereich. Es können sowohl Reinstoffe als auch Mischungen untersucht werden, wobei die Interpretation der Spektren insbesondere von komplexeren Mischungen in der Regel schwieriger ist. Die in Teil I des Buches detailliert erläuterte NMR-Spektroskopie stellt somit eine sehr allgemein und breit einsetzbare spektroskopische Methode zur Strukturaufklärung dar.

## 1.5.2 Massenspektrometrie

Eine wichtige Aufgabe der Massenspektrometrie in der organischen Chemie besteht in der Bestimmung der Summenformel unbekannter Verbindungen. In diesem Punkt ergänzen sich die Massenspektrometrie und die NMR-Spektroskopie, weil die exakte Summenformel mithilfe der NMR-Spektroskopie im Allgemeinen nicht ermittelt werden kann. Die Massenspektrometrie kann darüber hinaus aber noch eine große Anzahl anderer Informationen über die molekulare Struktur liefern, wie zum Beispiel über die Identität von funktionellen Gruppen und die Konnektivität der Atome. Sowohl die nominelle (ganzzahlige) als auch die exakte Molekülmasse (bis auf fünf oder mehr signifikante Stellen) können mithilfe der Massenspektrometrie gemessen werden. Neben den intakten ionischen Versionen der Moleküle – den Molekül-Ionen – werden im Massenspektrometer in der Regel auch Fragment-Ionen gebildet, deren Massen und Strukturen als wichtige Informationen zur Ableitung der vollständigen Struktur des Moleküls dienen. Bei einem massenspektrometrischen Experiment werden Ionen (und Fragment-Ionen) der zu untersuchenden Moleküle in der Gasphase erzeugt und deren Masse/Ladungs-Verhältnis sowie relative Häufigkeiten gemessen. Da die Isotope eines Elements unterschiedliche Massen besitzen, können sie bei der Massenspektrometrie unterschieden werden. Auf diese Weise können anhand von charakteristischen Isotopenmustern im Massenspektrum zum Beispiel spezifische Elemente und die relative Anzahl ihrer Atome in den Molekülen einer Substanz identifiziert werden.

Massenspektren können von Substanzen in beliebigen Aggregatzuständen gemessen werden, beispielsweise auch von thermisch instabilen Feststoffen. Für die Untersuchung von Mischungen werden in der Massenspektrometrie gekoppelte Geräte eingesetzt, in denen der eigentlichen massenspektrometrischen Analyse eine Trennmethode vorgeschaltet wird, wie zum Beispiel eine Gaschromatographie (GC/MS), eine Flüssigkeitschromatographie (LC/MS) oder eine zweite Massenspektrometriestufe (MS/MS). Die hohe Empfindlichkeit der Massenspektrometrie wird von

keiner der anderen spektroskopischen Methoden erreicht. Routinemäßig wird die Massenspektrometrie mit Substanzmengen im Submikrogrammbereich ( $< 10^{-6}$  g) durchgeführt, detektierbar sind aber sogar noch Mengen im Femtomolbereich ( $10^{-12}$  mol).

Im Verlauf eines massenspektrometrischen Experiments finden stets auch chemische Reaktionen statt. Man kann die Kinetik dieser chemischen Reaktionen verfolgen, ihre thermodynamischen Parameter messen und sogar neue Verbindungen im Massenspektrometer erzeugen. In Teil II des Buches beschreiben wir unter anderem den Einsatz der Massenspektrometrie zur Bestimmung von Molekülmassen, zur Ermittlung von Molekülstrukturen über die spezifischen Fragmentierungsreaktionen der Ionen und zur Vermessung der thermodynamischen Daten von Gasphasenreaktionen.

### 1.5.3 Schwingungsspektroskopie

Die Infrarot- (IR-) und Raman-Spektroskopie liefern eine Fülle von Informationen über die Struktur eines Moleküls – insbesondere über seine Symmetrie und seine funktionellen Gruppen. Die Grundlage für die Messung von Schwingungsspektren bilden die energetisch unterschiedlichen Schwingungszustände von Molekülen, welche diese natürlicherweise annehmen können. Die Art der Schwingungen und die energetischen Abstände zwischen den Schwingungsniveaus sind dabei mit der Struktur und Symmetrie der Moleküle korreliert. Die hohe Empfindlichkeit der IR-Spektroskopie und die vergleichsweise einfache Durchführung der Probenvorbereitung und der eigentlichen Messung haben zum weitverbreiteten Einsatz der IR-Spektroskopie beigetragen. Gitter-IR-Spektrometer sind preisgünstig, kompakt und so einfach zu bedienen, dass auch ein Student im Grundstudium nach wenigen Minuten Einweisung ein IR-Spektrum messen kann. Raman-Spektrometer sind zwar teurer und komplizierter aufgebaut, können aber wertvolle zusätzliche Informationen zur Strukturaufklärung beisteuern.

Das IR- und Raman-Spektrum einer Verbindung sind jeweils einzigartig und können quasi als Fingerabdruck zur schnellen Identifizierung der Verbindung dienen. Von noch größerer Bedeutung ist die Tatsache, dass die Schwingungseigenschaften vieler Typen von funktionellen Gruppen, wie zum Beispiel von Carbonylgruppen, unabhängig von der Gesamtstruktur des Moleküls zu charakteristischen Signalen in definierten, begrenzten Bereichen des Spektrums führen. Infolgedessen ist die Schwingungsspektroskopie insbesondere für die Identifizierung von funktionellen Gruppen von großem Nutzen. In Teil III des Buches beschäftigen wir uns näher mit der Schwingungsspektroskopie.

### 1.5.4 Elektronenabsorptionsspektroskopie

Die Elektronenabsorptionsspektroskopie liefert vor allem Informationen über die Konjugation von Bindungen innerhalb eines Moleküls – zum Beispiel zwischen zwei C=C-Doppelbindungen, einer C=C-Doppelbindung und der C=O-Doppelbindung einer Carbonylgruppe oder den Doppelbindungen in einem aromatischen System. Darüber hinaus können einige ungewöhnliche funktionelle Gruppen, auch wenn ihre Doppelbindung nicht mit anderen konjugiert vorliegt, – wie zum Beispiel Nitroso- oder Thiocarbonylgruppen – eindeutig charakterisiert werden. Bei der Elektronenabsorptionsspektroskopie werden die notwendige Energie und (indirekt) die Wahrscheinlichkeit für die Anregung eines Moleküls von seinem elektronischen Grundzustand in einen elektronisch angeregten Zustand gemessen. Die Anregung erfolgt durch elektromagnetische Strahlung aus dem sichtbaren (Vis) und ultravioletten (UV) Bereich und ist mit der Anhebung eines Elektrons aus einem besetzten Molekülorbital in ein höheres, unbesetztes Molekülorbital verbunden. Da

ein organisches Molekül typischerweise eine ganze Anzahl von besetzten und unbesetzten Molekülorbitalen besitzt, sind in der Regel mehrere elektronische Anregungen möglich. Die damit verbundenen Übergangsenergien liegen normalerweise im ultravioletten oder sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums (siehe Abschnitt 1.2). Die Übergangsenergien von weitgehend unkonjugierten Systemen sind allerdings überwiegend so groß, dass sie mit den normalen UV/Vis-Spektrometern ohne besondere Ausstattung nicht erfasst werden können.

Die UV/Vis-Spektroskopie wird deswegen üblicherweise zur qualitativen und quantitativen Detektion und Charakterisierung von funktionellen Gruppen mit konjugierten Mehrfachbindungen eingesetzt. Dies geschieht auf der Basis der Position und der Intensität der Absorptionsbanden im UV/Vis-Spektrum, wie wir in Teil IV des Buches zur Elektronenabsorptionsspektroskopie noch genauer besprechen werden. Die Empfindlichkeit der UV/Vis-Spektroskopie ist je nach Struktur des Moleküls und des konjugierten Systems ziemlich groß und liegt in der Größenordnung einer Konzentration von  $10^{-9}$  M. Die Analyse der Absorptionseigenschaften im UV/Vis-Bereich kann zur Charakterisierung von Wechselwirkungen zwischen benachbarten Gruppen – wie sie beispielsweise in konjugierten Ketonen und Polyenen auftreten – sowie zur Untersuchung von chemischen und photochemischen Reaktionen, durch die sich die Funktionalitäten der Reaktanten verändern, genutzt werden.



# TEIL I

## Kernspinresonanzspektroskopie

2	Einführung in die NMR-Spektroskopie .....	17
3	Die chemische Verschiebung .....	75
4	Die Kopplungskonstante .....	133
5	Weiterführende Themen der eindimensionalen NMR-Spektroskopie .....	179
6	Zweidimensionale NMR-Spektroskopie .....	245



# Einführung in die NMR-Spektroskopie

<b>2.1</b>	<b>Magnetische Eigenschaften von Atomkernen</b> .....	18
<b>2.2</b>	<b>Häufig untersuchte Nuklide</b> .....	26
<b>2.3</b>	<b>Die chemische Verschiebung</b> .....	29
<b>2.4</b>	<b>Anregung und Relaxation</b> .....	33
<b>2.5</b>	<b>Puls-Verfahren</b> .....	39
<b>2.6</b>	<b>Die Kopplungskonstante</b> .....	43
<b>2.7</b>	<b>Quantifizierung und komplexe Aufspaltung</b> .....	50
<b>2.8</b>	<b>Dynamische Effekte</b> .....	54
<b>2.9</b>	<b>Festkörper-NMR-Spektroskopie</b> .....	57
<b>2.10</b>	<b>Experimentelle Methoden</b> .....	61
2.10.1	Das Spektrometer und die Probe .....	61
2.10.2	Optimierung des Signals .....	64
2.10.3	Spektrale Parameter .....	66
	<b>Literaturhinweise</b> .....	72

2

ÜBERBLICK

### Nach der Durcharbeitung dieses Kapitels werden Sie

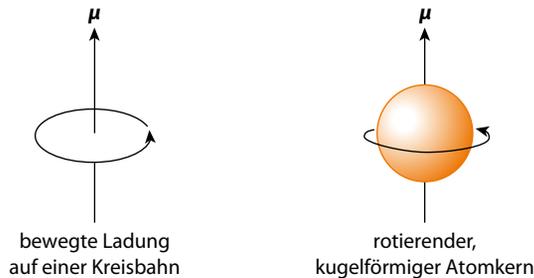
- die magnetischen Eigenschaften von Atomkernen als Grundlage für die Durchführung von NMR-Experimenten näher kennen gelernt haben,
- mit den Begriffen *Spin*, *natürliche Häufigkeit*, *natürliche Empfindlichkeit* und *Rezeptivität* umgehen und ihre Auswirkungen auf die Messung von NMR-Spektren abschätzen können,
- die wichtigsten Parameter zur Beschreibung und Analyse von NMR-Spektren, wie die chemische Verschiebung, die Kopplungskonstante und die Multiplizität von Resonanzsignalen, kennen gelernt haben,
- verstehen, auf welchen physikalischen und methodischen Prinzipien NMR-Experimente beruhen,
- die Grundlagen der Puls-Verfahren und der Fourier-Transformation in der modernen NMR-Spektroskopie verstanden haben,
- mehr über die Auswirkung von dynamischen Effekten in der NMR-Spektroskopie sowie über die Anwendung der NMR-Spektroskopie auf Festkörper wissen sowie
- mit dem grundlegenden Aufbau von NMR-Spektrometern und den verschiedenen spektralen Parametern vertraut sein.

Bei der Strukturaufklärung fast aller organischer und biologischer Moleküle sowie vieler anorganischer Moleküle spielt die Kernspinresonanzspektroskopie oder NMR-Spektroskopie (engl. *nuclear magnetic resonance spectroscopy*) heute eine oder sogar die entscheidende Rolle. Seit ihrer Entwicklung vor mehr als 50 Jahren hat die NMR-Spektroskopie mehrere technische Revolutionen durchlaufen, wodurch sie zu einem zunehmend komplexen und effektiven Werkzeug zur Aufklärung molekularer Strukturen geworden ist. Neben der Röntgenkristallographie, mit deren Hilfe die vollständige Struktur von Molekülen bestimmt werden kann, stellt die NMR-Spektroskopie die direkteste und umfassendste Methode zur Ermittlung von Molekülstrukturen dar, welche dem Chemiker heute zur Verfügung steht. Ein großer Vorteil der NMR-Spektroskopie gegenüber der Röntgenkristallographie liegt darin, dass mit ihr die Untersuchung sowohl von reinen Verbindungen als auch von Substanzmischungen möglich ist, die entweder in flüssiger beziehungsweise gelöster Form oder als Feststoff vorliegen können. Für die Röntgenkristallographie muss die zu untersuchende Substanz dagegen in reiner kristalliner Form verfügbar sein. Die Gewinnung von geeigneten Kristallen erweist sich bei vielen Verbindungen aber als äußerst schwierig oder gelingt häufig gar nicht – wie zum Beispiel bei einer großen Zahl von Membranproteinen. Oftmals werden mehrere verschiedene NMR-Experimente durchgeführt, um die magnetischen Eigenschaften der unterschiedlichen Atomkerne und deren Wechselwirkungen mit den Elektronen in ihrer Umgebung zu messen und daraus die Struktur des zugrunde liegenden Moleküls abzuleiten.

## 2.1 Magnetische Eigenschaften von Atomkernen

Wasserstoff – das chemische Element, dessen Atome am einfachsten aufgebaut sind – kommt in fast allen organischen Verbindungen vor. Ein Wasserstoffatom besteht aus einem Proton, das den

Atomkern bildet, und einem einzelnen Elektron. In einer der üblichen Symbolschreibweisen  ${}^x\text{E}$  für die Bezeichnung von Atomkernen, kennzeichnet die voran und hochgestellte Zahl  $x$  vor dem Elementsymbol  $\text{E}$  die Nukleonenzahl im Kern, also die Summe aus der Protonen- und der Neutronenzahl. Die Zahl  $x$  entspricht somit der Massenzahl des jeweiligen Isotops – *Isotope* sind Atome mit gleicher Protonen-, aber unterschiedlicher Neutronenzahl (zum Beispiel  ${}^1\text{H}$  und  ${}^2\text{H}$  oder  ${}^{14}\text{N}$  und  ${}^{15}\text{N}$ ). Der Begriff *Nuklid* ist ein anderes Wort für Isotop, das verwendet wird, wenn *nicht* von einem spezifischen Element die Rede ist. Das Symbol für ein einfaches Wasserstoffatom lautet somit  ${}^1\text{H}$ . Das Schlüsselmerkmal des  ${}^1\text{H}$ -Atomkerns für die NMR-Spektroskopie ist die Tatsache, dass er einen **Drehimpuls  $P$**  besitzt. Diese *quantenmechanische* Eigenschaft des Atomkerns ähnelt in gewisser Hinsicht dem Drehimpuls eines klassischen rotierenden Teilchens. Weil der in dieser vereinfachten klassischen Betrachtungsweise rotierende  ${}^1\text{H}$ -Kern eine positive Ladung trägt, erzeugt er ein magnetisches Feld und besitzt ein **magnetisches Moment  $\mu$**  – vergleichbar mit einer Ladung, die sich auf einer Kreisbahn bewegt und dadurch ein magnetisches Feld hervorruft (► Abbildung 2.1). Das magnetische Moment  $\mu$  stellt eine vektorielle Größe dar, die sowohl einen Wert als auch eine Richtung aufweist. Letztere wird, wie in Abbildung 2.1 verdeutlicht, durch die Drehachse definiert. Im NMR-Experiment werden die magnetischen Eigenschaften der Atomkerne genutzt, um Informationen über die Struktur von Molekülen zu gewinnen.



**Abbildung 2.1:** Analogie zwischen einer Ladung, die sich auf einer Kreisbahn bewegt, und einem rotierenden Atomkern nach der klassischen Betrachtungsweise.

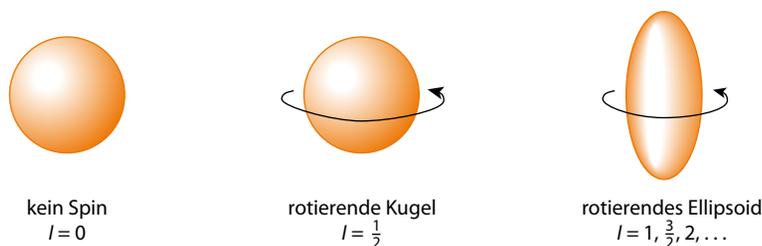
Der Drehimpuls  $P$  von Atomkernen stellt eine quantenmechanische Eigenschaft dar. Er ist somit gequantelt und kann nur bestimmte Werte annehmen, die durch Gleichung 2.1 gegeben sind:

$$P = \sqrt{I(I+1)} \hbar. \quad (2.1)$$

Darin entspricht  $\hbar$  dem Quotienten aus dem Planck'schen Wirkungsquantum  $h$  ( $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ) und  $2\pi$  sowie  $I$  der so genannten Drehimpuls- oder Kernspinquantenzahl. Die meist einfach als **Kernspin** oder **Spin** bezeichnete Kernspinquantenzahl ist für jede Kernsorte eine konstante Größe und kann die Werte  $I = 0, 1/2, 1, 3/2, \dots, 6$  aufweisen (siehe auch ► Tabelle 2.1). Der Spin einer bestimmten Kernsorte ergibt sich aus einer Kombination der Spineigenschaften der Protonen und Neutronen, aus denen der Kern aufgebaut ist. Bis heute kann der Spin eines Kerns theoretisch nicht exakt vorhergesagt, sondern nur gemessen werden. Einige Regeln, denen der Spin von Atomkernen folgt, sollen hier aber erwähnt werden.

(1) Wenn die Ordnungszahl (die Anzahl der Protonen) und die Massenzahl (die Summe aus der Protonen- und Neutronenzahl) beide gerade sind, besitzt der Kern kein Drehmoment und somit auch kein magnetisches Moment. In der klassischen Betrachtungsweise rotiert ein solcher

Kern also *nicht*. Sein Spin beträgt  $I = 0$  (► Abbildung 2.2) und der Kern ist *nicht* magnetisch. Diese Kerne können mithilfe der NMR-Spektroskopie *nicht* detektiert werden – sie sind NMR-inaktiv. Häufig vorkommende nicht magnetische Kerne, also Kerne ohne Spin, sind zum Beispiel das Kohlenstoffisotop  $^{12}\text{C}$  und das Sauerstoffisotop  $^{16}\text{O}$ . (2) Wenn entweder die Ordnungszahl, die Massenzahl oder beide ungerade sind, weist der Kern ein Drehmoment, einen Spin und ein magnetisches Moment auf, das mit dem Spin korreliert ist. Wie bereits erwähnt können die Spins der verschiedenen Kernsorten wegen der Quantelung des Drehimpulses nur bestimmte halbzahlige Werte annehmen. Der Spin von Kernen mit einer kugelförmigen Gestalt beträgt  $1/2$ , während Kerne mit einer nicht kugelförmigen, quadrupolaren Gestalt einen Spin von 1 oder höher aufweisen. Häufig vorkommende Kerne mit einem Spin von  $1/2$  sind zum Beispiel  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{29}\text{Si}$  und  $^{31}\text{P}$ . Somit existiert von vielen der in organischen Molekülen weitverbreiteten Elemente (H, C, N, P) mindestens ein Isotop mit  $I = 1/2$  – ein solches Sauerstoffisotop gibt es allerdings nicht. Die Kerne, die einen Spin von  $1/2$  besitzen, können darüber hinaus mithilfe des NMR-Experiments am leichtesten untersucht werden. Zu den quadrupolaren Kernen ( $I > 1/2$ ) gehören dagegen beispielsweise  $^2\text{H}$  (Deuterium,  $\text{D} = ^2\text{H}$ ),  $^{11}\text{B}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{33}\text{S}$  und  $^{35}\text{Cl}$ .



**Abbildung 2.2:** Zusammenhang zwischen der Gestalt eines Atomkerns und seinem Spin. Kugelförmige Kerne mit einer geraden Ordnungszahl und einer geraden Massenzahl weisen keinen Spin auf ( $I = 0$ ). Ist mindestens eine dieser Zahlen ungerade, besitzt der Kern einen Spin – im Fall eines kugelförmigen Kerns beträgt der Spin dann  $1/2$ , bei einer quadrupolaren Gestalt findet man einen Spin von 1 oder höher.

Der Betrag des magnetischen Moments  $\mu$ , das durch einen Kern mit einem Spin erzeugt wird, ist proportional zum Drehimpuls des Kerns (Gleichung 2.2).

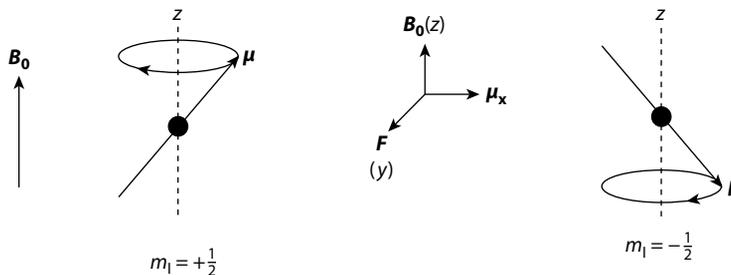
$$\mu = \gamma P = \gamma \sqrt{I(I+1)} \hbar \quad (2.2)$$

Die Proportionalitätskonstante  $\gamma$  stellt dabei eine für jedes Isotop der Elemente charakteristische Konstante dar, die als **magnetogyrisches Verhältnis** (oder manchmal auch als gyromagnetisches Verhältnis) bezeichnet wird. Je größer das magnetogyrische Verhältnis eines Kerns ist, desto größer ist sein magnetisches Moment. Das Gleiche gilt nach Gleichung 2.2 für die Abhängigkeit des magnetischen Moments vom Drehimpuls und somit vom Spin  $I$ .

Zur Untersuchung kernmagnetischer Eigenschaften werden die Kerne in ein starkes, statisches äußeres Magnetfeld eingebracht, das im Labor gezielt erzeugt wird und in der Regel eine magnetische Flussdichte  $B_0$  im Bereich von einigen Tesla (T) aufweist. In Abwesenheit des äußeren Magnetfelds besitzen alle Kerne des gleichen Isotops im Grundzustand jeweils die gleiche magnetische Energie. Aus der Quantenmechanik ergibt sich, dass jeder magnetische Energiezustand eines Atomkerns  $2I+1$ -fach entartet ist. Befindet sich der Kern innerhalb eines äußeren Magnetfelds ( $B_0$ )

wird diese Entartung aufgehoben – das heißt, das jeweilige magnetische Energieniveau spaltet in  $2I + 1$  Energieniveaus mit unterschiedlicher Energie auf. Diesen Vorgang bezeichnet man als **Zeeman-Effekt**. Ein  $^1\text{H}$ -Kern mit  $I = 1/2$  kann demgemäß innerhalb eines äußeren Magnetfelds zwei verschiedene magnetische Energiezustände annehmen. Diese Zustände entsprechen zwei unterschiedlichen Ausrichtungen des magnetischen Moments des  $^1\text{H}$ -Kerns bezüglich der Richtung des  $B_0$ -Feldes  $z$ , einmal mehr in  $+z$ -Richtung und einmal mehr in  $-z$ -Richtung.

In ► Abbildung 2.3 wird der Einfluss des äußeren Magnetfelds auf die Ausrichtung des magnetischen Moments des  $^1\text{H}$ -Kerns verdeutlicht. Auf der linken Seite der Abbildung besitzt das magnetische Moment eine  $+z$ -Komponente, auf der rechten Seite eine  $-z$ -Komponente. Allerdings richten sich die Kernmagnete nicht vollständig parallel zu den Feldlinien des  $B_0$ -Feldes aus. Das liegt daran, dass die Kerne nicht nur ein magnetisches Moment, sondern auch ein Drehmoment besitzen. Infolgedessen führt die Einwirkung des äußeren Magnetfelds zu einer komplexen Rotationsbewegung, bei der die beiden Enden des magnetischen Kerndipols um eine Achse rotieren, die parallel zum  $B_0$ -Feld liegt und den Kerndipol in der Mitte durchschneidet. Eine solche Bewegung nennt man **Präzession** (siehe Abbildung 2.3). In einer vereinfachten klassischen Betrachtungsweise kann dieses Phänomen mithilfe der Vektoralgebra beschrieben werden. Danach erzeugt ein  $B_0$ -Feld in  $z$ -Richtung eine Kraft auf die  $x$ -Komponente von  $\mu$ , die in  $y$ -Richtung wirkt (siehe Abbildung 2.3, Mitte). Infolge dieser Kraft beginnt eine Bewegung des magnetischen Kerndipols in  $y$ -Richtung. Die Kraft  $F$  stellt eine vektorielle Größe dar, die durch das Kreuz- oder Vektorprodukt aus dem magnetischen Moment und dem magnetischen Feld gegeben ist:  $F = \mu \times B$ . Die durch das  $B_0$ -Feld verursachte Kraft  $F$  auf  $\mu$  steht demnach gemäß der Definition des Kreuzprodukts zu jedem Zeitpunkt sowohl zu  $B_0$  als auch zu  $\mu$  senkrecht. Deswegen bewegt sich der magnetische Kerndipol nicht linear in  $y$ -Richtung weiter, sondern wird auf eine Kreisbahn gezwungen. Die Präzessionsbewegung ist sehr gut mit der analogen Präzession eines Kreisels (Gyroskops) vergleichbar.



**Abbildung 2.3:** Die Auswirkung eines äußeren Magnetfelds auf die Bewegung eines rotierenden Kerns.

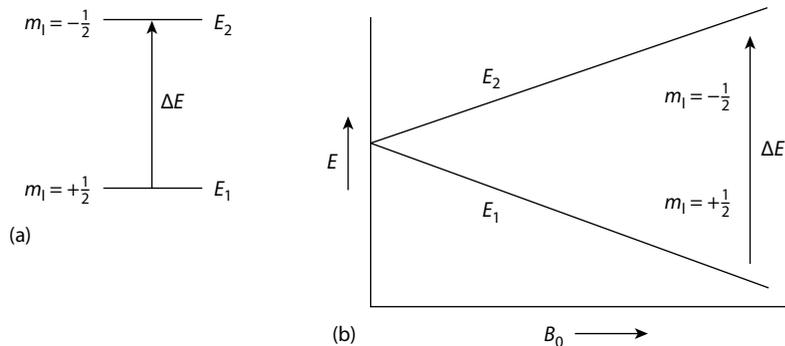
Infolge der Quantelung der magnetischen Energiezustände können Spin-1/2-Kerne entsprechend der zwei innerhalb eines äußeren Magnetfelds zur Verfügung stehenden Zeeman-Niveaus nur jeweils in einem von zwei *Spinzuständen* vorliegen, die mit zwei unterschiedlichen Ausrichtungen des magnetischen Moments bezüglich des äußeren Magnetfelds korrelieren. Die beiden Zustände werden mithilfe der so genannten **magnetischen Quantenzahl  $m_l$**  gekennzeichnet. Ist der präzederende magnetische Kerndipol mehr in  $+z$ -Richtung ausgerichtet, wird ihm die magnetische Quantenzahl  $m_l = +1/2$  zugewiesen. Bei einer Ausrichtung mehr in  $-z$ -Richtung ist  $m_l = -1/2$ . Die Zuordnung des Vorzeichens von  $m_l$  zu jeweils einem der beiden Spinzustände erfolgt dabei vollkommen willkürlich. Der  $+1/2$ -Spinzustand entspricht dem (etwas) energieärmeren Zeeman-

Niveau. In Abwesenheit eines äußeren Magnetfelds führen die Kerne keine Präzessionsbewegung aus und alle Kerne besitzen die gleiche magnetische Energie.

Da die beiden Spinzustände in Gegenwart eines äußeren Magnetfelds unterschiedlichen Energien entsprechen, sind sie in einer größeren Population aus vielen Kernen unterschiedlich stark besetzt. Das heißt, es befinden sich mehr Kerne im energieärmeren  $+1/2$ -Spinzustand als im energiereicheren  $-1/2$ -Spinzustand. Das Besetzungsverhältnis wird nach Gleichung 2.3 durch die Boltzmann-Statistik beschrieben.

$$\frac{n\left(+\frac{1}{2}\right)}{n\left(-\frac{1}{2}\right)} = e^{\frac{\Delta E}{kT}} \quad (2.3)$$

Darin entsprechen  $n$  der Besetzungszahl des jeweiligen Spinzustands,  $k$  der Boltzmann-Konstante,  $T$  der absoluten Temperatur in Kelvin (K) und  $\Delta E$  der Energiedifferenz zwischen den beiden Spinzuständen. ► Abbildung 2.4a zeigt ein einfaches Energieniveauschema für die beiden Spinzustände und deren Energiedifferenz  $\Delta E$ .



**Abbildung 2.4:** Die Energiedifferenz  $\Delta E$  zwischen den beiden Spinzuständen eines Spin-1/2-Kerns als Funktion der magnetischen Flussdichte  $B_0$  des äußeren Magnetfelds.

Die Präzessionsbewegung des magnetischen Moments um  $B_0$  findet mit einer bestimmten Kreisfrequenz statt, der so genannten **Larmor-Frequenz**  $\omega_0$ , welche die Einheit  $\text{rad s}^{-1}$  besitzt. Die Larmor-Frequenz verhält sich proportional zur magnetischen Flussdichte des äußeren Magnetfelds ( $\omega_0 \propto B_0$ ). Demgemäß steigt die Larmor-Frequenz mit wachsendem  $B_0$ . Die Proportionalitätskonstante zwischen der Larmor-Frequenz und der magnetischen Flussdichte ist das magnetogyrische Verhältnis  $\gamma$ , also  $\omega_0 = \gamma B_0$ . Die Präzessionsfrequenz kann in die Planck'sche Beziehung zur Berechnung der Energiedifferenz zwischen den beiden Spinzuständen als lineare Frequenz  $\nu_0$  (in Hz, also  $\text{s}^{-1}$ ) oder als Kreisfrequenz  $\omega_0$  (in  $\text{rad s}^{-1}$ ) einfließen (Gleichung 2.4), wobei  $\omega_0 = 2\pi\nu_0$  gilt. Auf diese Weise ist die Energiedifferenz also mit der Larmor-Frequenz verknüpft.

$$\Delta E = h\nu_0 = \hbar\omega_0 = \gamma\hbar B_0 \quad (2.4)$$

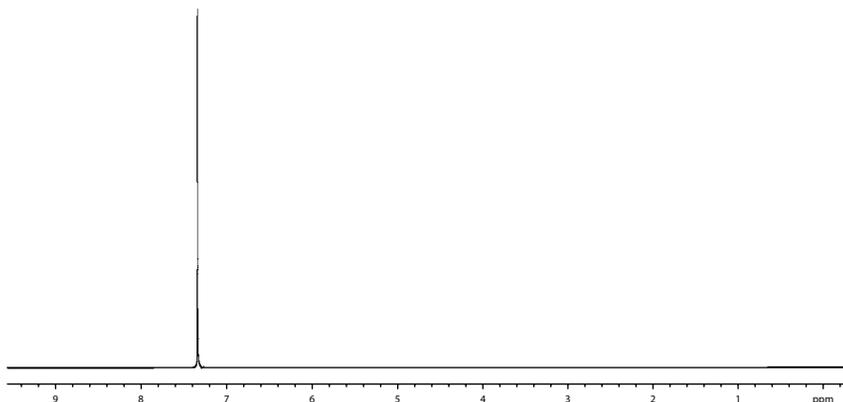
Gleichung 2.4 zeigt auch, dass die Energiedifferenz zwischen den beiden Spinzuständen ebenso wie  $\omega_0$  mit steigender magnetischer Flussdichte  $B_0$  linear anwächst. Dieses Verhalten wird in Abbildung 2.4b noch einmal veranschaulicht.

Gemäß den obigen Gleichungen hängt die natürliche Präzessionsfrequenz ( $\omega_0 = \gamma B_0$ ) eines Atomkerns mit einem Spin nur von den Eigenschaften des Kerns, die durch das magnetogyrische Verhältnis  $\gamma$  ausgedrückt werden, und der magnetischen Flussdichte  $B_0$  des im Labor erzeugten äußeren Magnetfelds ab. Die Larmor-Frequenz eines Protons in einem äußeren Magnetfeld mit einer Flussdichte von  $B_0 = 7,05$  T beträgt zum Beispiel 300 Megahertz (MHz). Dabei weisen die beiden Spinzustände eine Energiedifferenz von nur  $0,12$  J mol<sup>-1</sup> auf. Dieser Wert ist im Vergleich zu den Energiedifferenzen zwischen elektronischen oder Schwingungszuständen extrem klein. Deswegen ist auch der Besetzungsunterschied zwischen den beiden Zeeman-Niveaus nach Gleichung 2.3 nur sehr gering. Mit zunehmender magnetischer Flussdichte des äußeren Magnetfelds steigt die Larmor-Frequenz proportional an, so dass sie für ein Proton bei einer magnetischen Flussdichte von  $B_0 = 14,1$  T zum Beispiel 600 MHz beträgt.

Bei einem NMR-Experiment wird der Übergang der Kerne von einem Spinzustand in den anderen Spinzustand (also von einem Zeeman-Energieniveau in das andere) durch die Einstrahlung eines magnetischen (beziehungsweise elektromagnetischen) Wechselfelds  $B_1$  induziert, dessen Frequenz im Radiowellenbereich liegt. Stimmt die Frequenz des  $B_1$ -Feldes exakt mit der Larmor-Frequenz des jeweiligen Kerns überein, kommt es zur Resonanz und der Kern kann in den anderen Energiezustand wechseln. In Abhängigkeit davon, in welchem Energiezustand sich der Kern vor dem Übergang befindet, wird dabei die der Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen entsprechende Energiemenge absorbiert oder emittiert (freigesetzt). Beim Übergang vom  $+1/2$ - in den  $-1/2$ -Spinzustand, also vom niedrigeren in das höhere Energieniveau, erfolgt eine Energieabsorption, während bei einem Wechsel vom  $-1/2$ - in den  $+1/2$ -Spinzustand Energie emittiert wird. Da sich gemäß Gleichung 2.3 zu Beginn des Experiments mehr Kerne im  $+1/2$ -Spinzustand befinden, überwiegt aus statistischen Gründen die Absorption gegenüber der Emission, so dass eine Nettoabsorption von Energie erfolgt. Die Absorption kann elektronisch gemessen werden. Trägt man die Absorption gegen die Frequenz des  $B_1$ -Feldes in einem Diagramm auf, erhält man einen Peak (Absorptionssignal, Resonanzsignal) bei der Resonanzfrequenz, also bei der Larmor-Frequenz der jeweiligen Kernsorte. Da die Resonanzfrequenz aber nicht nur von der Kernsorte, sondern in hohem Maße auch von der chemisch-strukturellen Umgebung des jeweiligen Kerns abhängt, erhält man für Kerne der gleichen Kernsorte Resonanzsignale bei unterschiedlichen Resonanzfrequenzen, wenn die Kerne unterschiedliche strukturelle Umgebungen aufweisen – wie zum Beispiel die verschiedenen <sup>1</sup>H-Kerne in einem Ethanolmolekül. Nicht zuletzt aus diesem Grund hat sich die NMR-Spektroskopie als analytisches Werkzeug der Wahl für die Strukturaufklärung von Molekülen etabliert. ► Abbildung 2.5 zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Benzol. Da alle Protonen (<sup>1</sup>H-Kerne) des Benzols chemisch-strukturell äquivalent sind, weist das Spektrum nur ein Resonanzsignal auf.

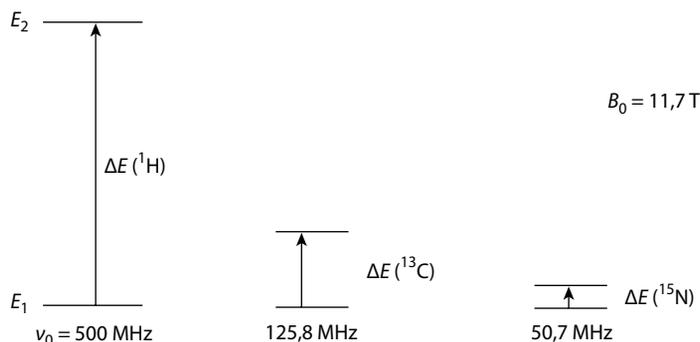
Weil die Atomkerne der verschiedenen chemischen Elemente und auch der Isotope des jeweils selben Elements unterschiedliche magnetogyrische Verhältnisse  $\gamma$  aufweisen, variieren auch die Resonanzfrequenzen der verschiedenen Kernsorten entsprechend ( $\omega_0 = \gamma B_0$ ). Im Wesentlichen existieren keine Überlappungen zwischen den Resonanzfrequenzen der verschiedenen Isotope. Bei einer magnetischen Flussdichte von  $B_0 = 11,755$  T liegt die Resonanzfrequenz von Protonen beispielsweise bei 500 MHz, die von <sup>13</sup>C-Kernen bei 125,8 MHz und die von <sup>15</sup>N-Kernen bei 50,7 MHz.

Abbildung 2.5: Das 300-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Benzol.



Die Größe des magnetogyrischen Verhältnisses  $\gamma$  übt einen wichtigen Einfluss auf die Intensität der Resonanzsignale aus. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Spinzuständen ist nämlich nach Gleichung 2.4 nicht nur zu  $B_0$  (wie in Abbildung 2.4b dargestellt), sondern auch zu  $\gamma$  proportional. Nach der Boltzmann-Statistik steigt der Besetzungsunterschied zwischen den beiden Spinzuständen mit zunehmender Energiedifferenz und somit auch mit steigendem magnetogyrischem Verhältnis. Je größer aber der Überschuss der Kerne im energieärmeren  $+1/2$ -Spinzustand gegenüber den Kernen im energiereicheren  $-1/2$ -Spinzustand zu Beginn des NMR-Experiments ist, desto mehr Absorptionereignisse finden im Vergleich zu Emissionereignissen aus statistischen Gründen statt und desto größer ist die Nettoabsorption von Energie. Mit steigender Energieabsorption nimmt schließlich die Intensität des Resonanzsignals zu. Das Proton besitzt eines der größten magnetogyrischen Verhältnisse aller Kernsorten. Die Energiedifferenz  $\Delta E$  zwischen seinen beiden Spinzuständen ist deswegen im Vergleich zu anderen Kernsorten deutlich größer und die  $^1\text{H}$ -Resonanzsignale weisen eine große Intensität auf. Das magnetogyrische Verhältnis und somit auch die Energiedifferenz zwischen Spinzuständen vieler anderer wichtiger Kerne, wie zum Beispiel  $^{13}\text{C}$  und  $^{15}\text{N}$ , sind dagegen vergleichsweise deutlich kleiner als beim Proton (► Abbildung 2.6). Dies ist einer der Gründe für die erheblich geringere Intensität der Resonanzsignale dieser Kerne.

Abbildung 2.6: Veranschaulichung der Energiedifferenz zwischen den Spinzuständen dreier Kernsorten (Nuklide) mit unterschiedlichen magnetogyrischen Verhältnissen.  $|\gamma| = 26,75$  ( $^1\text{H}$ ),  $6,73$  ( $^{13}\text{C}$ ) und  $2,71$  ( $^{15}\text{N}$ ).



Wie oben bereits erwähnt, kann jeder Kern im äußeren Magnetfeld  $2I + 1$  verschiedene Spinzustände entsprechend der  $2I + 1$  Zeeman-Niveaus annehmen. Für Kerne mit einem Spin von  $I > 1/2$  sind demnach mehr als zwei Spinzustände erlaubt. Beträgt der Spin  $I = 1$ , wie zum Beispiel bei  $^2\text{H}$

oder  $^{14}\text{N}$ , existieren drei Spinzustände, in denen das magnetische Moment jeweils in einer anderen Ausrichtung bezüglich des äußeren Magnetfelds präzediert: mehr in  $+z$ -Richtung ( $m = +1$ ), senkrecht zur  $z$ -Richtung ( $m = 0$ ) und mehr in  $-z$ -Richtung ( $m = -1$ ) orientiert. Für einen Kern wie  $^{17}\text{O}$  mit einem Spin von  $I = 5/2$  ergeben sich sogar sechs verschiedene Spinzustände. Die Werte der magnetischen Quantenzahlen  $m_I$  für die verschiedenen Spinzustände reichen dabei immer in Einerschritten von  $+I$  bis  $-I$ , also  $+I, (+I - 1), (+I - 2) \dots -I$ . Das Zeeman-Energieniveauschema enthält mit zunehmendem Spin des Kerns deswegen immer mehr Energieniveaus.

Zusammenfassend stellen wir fest: Zur Durchführung eines NMR-Experiments werden die Probe und damit die darin enthaltenen magnetischen Kerne einem starken, statischen äußeren Magnetfeld  $B_0$  ausgesetzt. Das  $B_0$ -Feld verursacht eine Aufspaltung des zuvor entarteten Grundzustands der magnetischen Energie in energetisch unterschiedliche Zeeman-Niveaus, die auch unterschiedlichen Spinzuständen entsprechen ( $m = +1/2$  und  $m_I = -1/2$  für Spin-1/2-Kerne). Anschließend wird ein  $B_1$ -Wechselfeld, dessen Frequenz mit der Larmor-Frequenz ( $\omega_0 = \gamma B_0$ ) der zu untersuchenden Kerne übereinstimmt, in die Probe eingestrahlt. Dadurch werden Übergänge zwischen den verschiedenen Zeeman-Niveaus induziert, wobei die Zahl der Absorptionsergebnisse größer ist als die der Emissionsergebnisse, weil zu Beginn des Experiments mehr Kerne im energieärmeren  $+1/2$ -Spinzustand vorliegen. Insgesamt kann also eine Nettoabsorption von Energie gemessen werden, die durch ein Resonanzsignal im NMR-Spektrum repräsentiert wird. Je nach der Größe des magnetogyrischen Verhältnisses  $\gamma$  variieren die Resonanzfrequenzen der verschiedenen Nuklide (Atomsorten). Die Energiedifferenz zwischen den Spinzuständen eines Kerns hängt nach Gleichung 2.4 sowohl von der magnetischen Flussdichte  $B_0$  (siehe Abbildung 2.4) des äußeren Magnetfelds als auch vom magnetogyrischen Verhältnis  $\gamma$  der Kernsorte ab (siehe Abbildung 2.6).

**Tabelle 2.1: NMR-Eigenschaften einiger Nuklide.**

Nuklid	Spin $I$	Natürliche Häufigkeit [%]	Magnetogyrisches Verhältnis $\gamma$ [ $10^7 \text{ rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$ ]	Relative Rezeptivität $D^c$	NMR-Frequenz [MHz] bei $B_0 = 7,05 \text{ T}$	Referenzsubstanz
$^1\text{H}$	1/2	99,9885	26,7522	5870	300,00	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ oder DSS <sup>a</sup>
$^2\text{H}$ (D)	1	0,0115	4,1066	0,00652	46,05	$\text{Si}(\text{CD}_3)_4$
$^7\text{Li}$	3/2	92,41	10,3977	1590	116,59	LiCl
$^{10}\text{B}$	3	19,9	2,8747	23,2	32,23	$\text{BF}_3 \bullet \text{Et}_2\text{O}$
$^{11}\text{B}$	3/2	80,1	8,5847	777	96,25	$\text{BF}_3 \bullet \text{Et}_2\text{O}$
$^{13}\text{C}$	1/2	1,07	6,7283	1,00	75,44	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ oder DSS <sup>a</sup>
$^{14}\text{N}$	1	99,636	1,9338	5,90	21,68	$\text{NH}_3$ oder $\text{CH}_3\text{NO}_2$
$^{15}\text{N}$	1/2	0,364	-2,7126	0,0225	30,41	$\text{NH}_3$ oder $\text{CH}_3\text{NO}_2$
$^{17}\text{O}$	5/2	0,038	-3,6281	0,065	40,67	$\text{D}_2\text{O}$
$^{19}\text{F}$	1/2	100	25,1815	4900	282,28	$\text{CCl}_3\text{F}$
$^{23}\text{Na}$	3/2	100	7,0808	545	79,36	$\text{NaCl (aq)}$

Tabelle 2.1: NMR-Eigenschaften einiger Nuklide. (Fortsetzung)

Nuklid	Spin /	Natürliche Häufigkeit [%]	Magnetogyrisches Verhältnis $\gamma$ [ $10^7 \text{ rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$ ]	Relative Rezeptivität $D^c$	NMR- Frequenz [MHz] bei $B_0$ = 7,05 T	Referenzsubstanz
$^{27}\text{Al}$	5/2	100	6,9763	1220	78,17	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
$^{29}\text{Si}$	1/2	4,685	-5,3190	2,16	59,60	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$
$^{31}\text{P}$	1/2	100	10,8394	391	121,44	85% $\text{H}_3\text{PO}_4$
$^{33}\text{S}$	3/2	0,75	2,0557	0,101	23,03	$\text{CS}_2$ oder $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
$^{35}\text{Cl}$	3/2	75,76	2,6242	21,0	29,39	$\text{NaCl} (\text{aq})$
$^{37}\text{Cl}$	3/2	24,24	2,1844	3,87	24,47	$\text{NaCl} (\text{aq})$
$^{39}\text{K}$	3/2	93,2581	1,2501	2,79	14,00	$\text{KCl} (\text{aq})$
$^{43}\text{Ca}$	7/2	0,135	-1,8031	0,051	20,19	$\text{CaCl}_2 (\text{aq})$
$^{57}\text{Fe}$	1/2	2,119	0,8681	0,00425	9,71	$\text{Fe}(\text{CO})_5$
$^{59}\text{Co}$	7/2	100	6,332	1640	71,18	$\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$
$^{63}\text{Cu}$	3/2	69,15	7,1118	382	79,55	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4^+\text{BF}_4^-$
$^{73}\text{Ge}$	9/2	7,75	-0,9360	0,642	10,46	$\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$
$^{77}\text{Se}$	1/2	7,63	5,1254	3,15	57,21	$\text{Se}(\text{CH}_3)_2$
$^{103}\text{Rh}$	1/2	100	-0,8468	0,186	9,56	$\text{Rh}(\text{acac})_3^b$
$^{113}\text{Cd}$	1/2	12,22	-5,9609	7,94	66,58	$\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$
$^{119}\text{Sn}$	1/2	8,59	-10,0317	26,6	111,87	$\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$
$^{125}\text{Te}$	1/2	7,07	-8,5108	13,4	94,65	$\text{Te}(\text{CH}_3)_2$
$^{195}\text{Pt}$	1/2	33,78	5,8385	20,7	64,49	$\text{Na}_2\text{PtCl}_6 (\text{aq})$
$^{199}\text{Hg}$	1/2	16,87	4,8458	5,89	53,73	$\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$
$^{205}\text{Tl}$	1/2	70,48	15,6922	836	173,05	$\text{Tl}(\text{NO}_3)_3 (\text{aq})$
$^{207}\text{Pb}$	1/2	22,1	5,5805	11,8	62,76	$\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$

Die natürlichen Häufigkeiten stammen aus: Berglund, M. und Wieser, M.E. 2011: Isotopic compositions of the elements 2009 (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **83**: 397–410. Die  $\gamma$ - und  $D^c$ -Werte stammen aus: Berger, S. und Zeller, U. 2004: NMR-Nomenklatur: Kernspineigenschaften und Konventionen für die Angabe chemischer Verschiebungen. *Angew. Chem.* **116**: 2070–2083. <sup>a</sup>DSS steht für 2,2-Dimethyl-2-silapentan-5-sulfonsäure (auch 3-(Trimethylsilyl)-1-propansulfonsäure genannt). <sup>b</sup>acac steht für Acetylacetonat.

## 2.2 Häufig untersuchte Nuklide

Welche Elemente beziehungsweise Nuklide spielen in chemischen Fragestellungen häufig eine wichtige Rolle? Die Antwort hängt stark vom jeweiligen Fachgebiet ab. Für den organischen Chemiker sind hauptsächlich die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff

von Interesse. Der Biochemiker würde dieser Liste zusätzlich Phosphor hinzufügen. In der anorganischen oder organometallischen Chemie erweitert sich diese Reihe schließlich prinzipiell auf das ganze Periodensystem, also zum Beispiel auf Bor, Silicium, Selen, Zinn, Quecksilber, Platin und die Elemente, deren Nuklide im NMR-Spektrum Signale geringerer Intensität ergeben, wie beispielsweise Eisen oder Calcium. Die Eignung eines Nuklids für die erfolgreiche Durchführung von NMR-Experimenten hängt von mehreren Faktoren ab, die in Tabelle 2.1 für eine Reihe von Nukliden aufgelistet sind und in den folgenden Abschnitten näher erläutert werden.

## Spin

Der Gesamtsin eines Kerns (siehe zweite Spalte in Tabelle 2.1) wird, wie wir in Abschnitt 2.1 diskutiert haben, durch die Spineigenschaften seiner Protonen und Neutronen bestimmt. Im Großen und Ganzen zeigen Spin-1/2-Kerne günstigere Eigenschaften für die NMR-Spektroskopie als quadrupolare Kerne ( $I > 1/2$ ). Kerne mit ungerader Kernmassenzahl besitzen einen halbzahligen Spin (1/2, 3/2 et cetera), während Kerne mit einer geraden Massenzahl und einer ungeraden Kernladungszahl ganzzahlige Spins (1, 2 et cetera) aufweisen. Quadrupolare Kerne relaxieren durch einen besonderen Mechanismus, der zu extrem kurzen Relaxationszeiten (siehe Abschnitt 2.4) führt, wie wir in Abschnitt 5.1 noch diskutieren werden. Gemäß der Heisenberg'schen Unschärfebeziehung  $\Delta E \Delta t \sim \hbar$  ist auch die Energie eines Spinzustands nicht exakt festgelegt. Die Größe der Energieunschärfe  $\Delta E$  hängt von der Lebensdauer des Spinzustands  $\Delta t$  ab. Je schneller ein Kern relaxiert und somit je kürzer die Lebensdauer des angeregten Spinzustands ist, desto größer ist die Energieunschärfe. Diese Energieunschärfe bewirkt auch direkt eine Unschärfe der Übergangsenergie zwischen den Spinzuständen. Infolgedessen wächst die Signalbreite im NMR-Spektrum mit sinkender Relaxationszeit beziehungsweise Lebensdauer des angeregten Spinzustands. Die Relaxationszeit und somit die Breite des Resonanzsignals im NMR-Spektrum hängt von der Ladungsverteilung innerhalb des Kerns ab, wie sie durch das so genannte Quadrupolmoment beschrieben wird. Infolge der quadrupolaren Signalverbreiterung ist zum Beispiel das Nuklid  $^{14}\text{N}$  ( $I = 1$ ) in der NMR-Spektroskopie im Allgemeinen weniger nützlich als das Nuklid  $^{15}\text{N}$  ( $I = 1/2$ ), obwohl das Nuklid  $^{14}\text{N}$  eine viel größere natürliche Häufigkeit aufweist.

## Natürliche Häufigkeit

Natürlicherweise kommen die meisten Elemente in Form verschiedener Nuklide oder Isotope vor, wobei jedes Nuklid einen unterschiedlich großen, aber im Allgemeinen immer gleichen Anteil an allen Atomen des Elements besitzt (siehe dritte Spalte in Tabelle 2.1). Diesen Anteil eines Nuklids an allen Atomen des zugehörigen Elements nennt man seine **natürliche Häufigkeit**. Während die Isotope  $^{19}\text{F}$  und  $^{31}\text{P}$  beispielsweise eine natürliche Häufigkeit von 100 Prozent aufweisen und  $^1\text{H}$  von fast 100 Prozent, entfallen nur etwa 1,1 Prozent aller natürlich vorkommenden Kohlenstoffatome auf das Isotop  $^{13}\text{C}$ . Auch die für die NMR-Spektroskopie brauchbarsten Isotope des Stickstoffs ( $^{15}\text{N}$ ) und des Sauerstoffs ( $^{17}\text{O}$ ) besitzen nur eine natürliche Häufigkeit von weniger als ein Prozent. Da das Isotop  $^{13}\text{C}$  nur zu so einem geringen Anteil vorkommt, ist die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von zwei direkt benachbarten  $^{13}\text{C}$ -Atomen im selben Molekül sehr klein ( $0,011 \times 0,011 \approx 0,00012$  oder etwa bei einem von 10.000 Kohlenstoffatomen). In allen anderen Fällen wird das benachbarte Kohlenstoffatom ein NMR-inaktives  $^{12}\text{C}$ -Atom sein. Aus diesem Grund können Kopplungen zwischen zwei  $^{13}\text{C}$ -Kernen in  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren

nicht ohne Weiteres beobachtet werden, auch wenn Methoden zu deren Messung entwickelt worden sind.

### Natürliche Empfindlichkeit

Die verschiedenen Nuklide weisen unterschiedliche Empfindlichkeiten gegenüber dem NMR-Experiment auf. Diese hängen hauptsächlich von der Energiedifferenz  $\Delta E$  zwischen den Spin-zuständen ab (siehe Abbildung 2.6), die wiederum nach  $\Delta E = \gamma \hbar B_0$  durch das magnetogyrische Verhältnis  $\gamma$  (siehe vierte Spalte in Tabelle 2.1) der jeweiligen Kernsorte bestimmt wird ( $B_0$  ist für alle Kernsorten gleich). Je größer die Energiedifferenz ist, desto mehr Kerne befinden sich gemäß Gleichung 2.3 vor dem NMR-Experiment im energieärmeren Spinzustand und stehen somit für die Absorption von Energie zur Verfügung. Der  $^1\text{H}$ -Kern besitzt ein großes magnetogyrisches Verhältnis und ist deswegen einer der NMR-empfindlichsten Kerne überhaupt. Die magnetogyrischen Verhältnisse der Kerne  $^{13}\text{C}$  und  $^{15}\text{N}$  sind im Vergleich dazu merklich kleiner, so dass diese Isotope unglücklicherweise eine deutlich geringere natürliche NMR-Empfindlichkeit zeigen (siehe auch Abbildung 2.6). Tritium ( $^3\text{H}$ ) dient Biochemikern häufig als nützliche radioaktive Markierung. Es besitzt einen Spin von  $I = 1/2$  und eine hohe NMR-Empfindlichkeit. Da seine natürliche Häufigkeit aber null Prozent beträgt, muss es künstlich synthetisch in die zu untersuchenden Substanzen eingeführt werden. Als Markierung für Wasserstoffatome kann auch Deuterium ( $^2\text{H}$ ) eingesetzt werden. Deuterium weist aber nur eine sehr geringe natürliche Empfindlichkeit auf, so dass es ebenfalls synthetisch in den gewünschten Substanzen und Positionen angereichert werden muss. Die natürliche NMR-Empfindlichkeit der für den anorganischen Chemiker interessanten Kerne variiert von sehr niedrig – wie zum Beispiel bei Eisen und Kalium – bis sehr hoch – wie beispielweise im Fall von Lithium und Kobalt. Deswegen sollte vor der Planung eines NMR-Experiments die natürliche Empfindlichkeit der betrachteten Kernsorte bekannt sein.

### Rezeptivität

Die Intensität des NMR-Signals eines Spin-1/2-Kerns wird sowohl durch die natürliche Häufigkeit (in Abwesenheit einer synthetisch eingeführten Markierung) als auch durch die natürliche Empfindlichkeit des Kerns bestimmt. Das mathematische Produkt aus diesen beiden Größen hat sich als gutes Maß für die zu erwartenden Signalintensitäten und somit für die Beobachtbarkeit eines spezifischen Nuklids in NMR-Experimenten erweisen. Es wird als **Rezeptivität  $D$**  des jeweiligen Nuklids bezeichnet. Üblicherweise wird aus Gründen der Vergleichbarkeit mit Kernen bekannter beziehungsweise vertrauter Rezeptivität die **relative Rezeptivität** bezogen auf die von  $^1\text{H}$  ( $D^{\text{p}}$ ,  $\text{p}$  steht für Proton) oder bezogen auf die von  $^{13}\text{C}$  ( $D^{\text{c}}$ , siehe fünfte Spalte in Tabelle 2.1) angegeben. Die relative Rezeptivität  $D^{\text{c}}$  von  $^{13}\text{C}$  beträgt somit definitionsgemäß 1,00. Die Intensität der Signale in einem  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum ist bei ansonsten gleichen Parametern (wie zum Beispiel der Konzentration) beispielsweise etwa um den Faktor 50 kleiner als in einem  $^{13}\text{C}$ -Spektrum, weil das Isotop  $^{15}\text{N}$  nur eine relative Rezeptivität  $D^{\text{c}}$  von 0,0219 aufweist.

Darüber hinaus enthält Tabelle 2.1 in der sechsten Spalte die NMR-Resonanzfrequenzen der verschiedenen Kernsorten in einem äußeren Magnetfeld der Flussdichte  $B_0 = 7,05 \text{ T}$  sowie in der siebten Spalte die in der NMR-Spektroskopie eingesetzten Referenzsubstanzen für die verschiedenen Nuklide.

## 2.3 Die chemische Verschiebung

Die verbleibenden Abschnitte dieses Kapitels beschäftigen sich mit den verschiedenen Faktoren, welche den Inhalt von NMR-Spektren bestimmen. An erster Stelle stehen dabei die Positionen der Resonanzsignale im Spektrum, die so genannten Resonanzfrequenzen  $\nu_0$ . Die Resonanzfrequenzen hängen einerseits von  $\gamma$  und  $B_0$  ab, andererseits aber eben auch von der spezifischen Umgebung des jeweiligen Kerns innerhalb des Moleküls. Diese Abhängigkeit der Resonanzfrequenz  $\nu_0$  von der molekularen Umgebung des Kerns ist letztlich der Grund für die große Bedeutung, welche die NMR-Spektroskopie in der organischen Chemie erlangt hat.

Die Elektronen in der Elektronenwolke, die einen Kern umgibt, tragen eine Ladung und bewegen sich. Somit besitzen auch die Elektronen ein magnetisches Moment. Das durch die Elektronen erzeugte Magnetfeld verändert das  $B_0$ -Feld in der Mikroumgebung des Kerns. Die tatsächlich am Ort des Kerns herrschende magnetische Flussdichte  $B_{\text{lokal}}$  hängt demgemäß von der elektronischen Struktur in der Mikroumgebung des Kerns ab. Die lokale Modulation von  $B_0$  durch die Elektronen wird als **Abschirmung** bezeichnet und quantitativ durch die so genannte Abschirmungskonstante  $\sigma$  beschrieben. Mithilfe der Abschirmungskonstante kann  $B_{\text{lokal}}$  als Funktion von  $B_0$  und  $\sigma$  ausgedrückt werden:  $B_{\text{lokal}} = B_0 (1 - \sigma)$ , wobei die dimensionslose Abschirmungskonstante für Protonen immer positiv ist und in der Größenordnung von  $10^{-5}$  liegt. Die Verschiebung der Resonanzfrequenzen infolge der Abschirmung durch die Elektronen in der Mikroumgebung des jeweiligen Kerns innerhalb des Moleküls nennt man **chemische Verschiebung**.

Setzt man in Gleichung 2.4 (nach vorheriger Division beider Seiten durch  $h$ ) für  $B_0$  den Ausdruck für die lokal tatsächlich herrschende Flussdichte  $B_{\text{lokal}}$  ein, erhält man Gleichung 2.5, welche die Resonanzfrequenz in Abhängigkeit von der Abschirmungskonstante  $\sigma$  beschreibt.

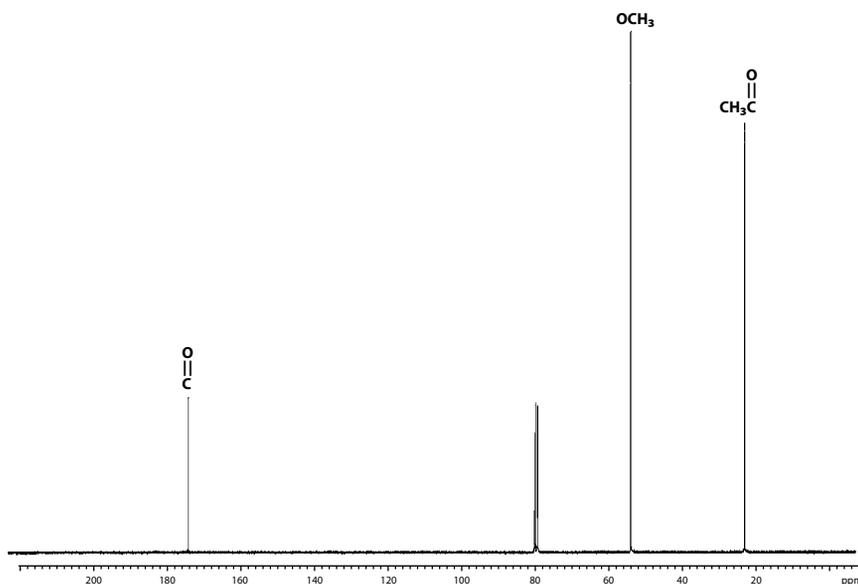
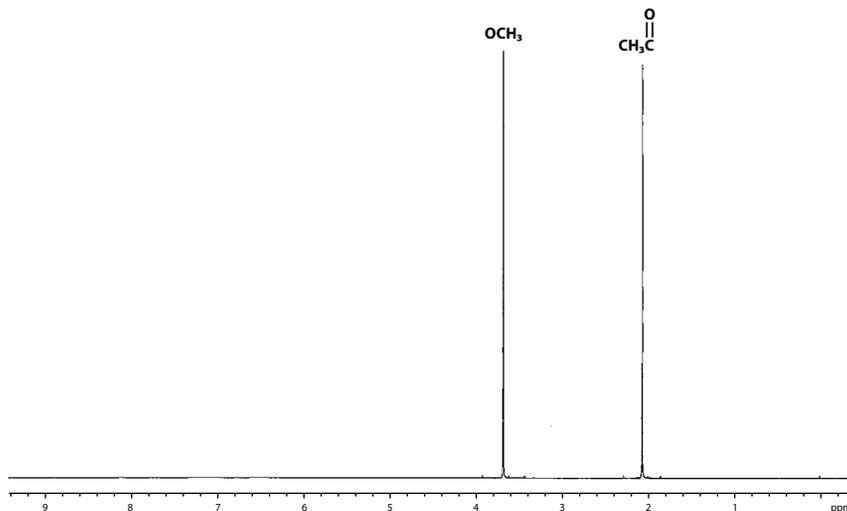
$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0 (1 - \sigma)}{2\pi} \quad (2.5)$$

Eine verringerte Abschirmung führt bei konstantem  $B_0$  demnach zu einer größeren Resonanzfrequenz  $\nu_0$ , da in der Gleichung vor dem positiven  $\sigma$  ein Minuszeichen steht. Die Anwesenheit einer elektronenziehenden funktionellen Gruppe in einem Molekül hat beispielsweise eine geringere Elektronendichte in der Umgebung eines benachbarten Protons zur Folge, wodurch dessen Abschirmung vermindert und Resonanzfrequenz erhöht wird – im Vergleich zu einem Proton, in dessen Nachbarschaft sich keine elektronenziehende Gruppe befindet. Die Resonanzsignale der Protonen von Fluormethan ( $\text{CH}_3\text{F}$ ) liegen zum Beispiel bei einer höheren Frequenz als die Signale der Protonen von Methan ( $\text{CH}_4$ ), weil die Elektronendichte in der Umgebung der Protonen im Fluormethan infolge des stark elektronenziehenden Effekts des Fluoratoms im Vergleich zum Methan merklich geringer ist.

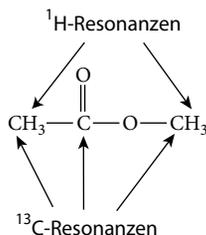
► Abbildung 2.7 zeigt das  $^1\text{H}$ - und das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Methylacetat (Essigsäuremethylester,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$ ). Da 98,9 Prozent aller natürlich vorkommenden Kohlenstoffatome auf das nichtmagnetische und somit NMR-inaktive Isotop  $^{12}\text{C}$  entfallen, können nur die 1,1 Prozent des Kohlenstoffisotops  $^{13}\text{C}$  ( $I = 1/2$ ) für die Aufnahme von NMR-Spektren genutzt werden. Infolge der unterschiedlichen Abschirmungen enthält das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zwei getrennte Signale für die zwei chemisch nichtäquivalenten Arten von Protonen ( $\text{O}-\text{CH}_3$  und  $\text{C}-\text{CH}_3$ ), während das

$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum drei getrennte Signale für die drei chemisch nichtäquivalenten Arten von Kohlenstoffatomen ( $\text{O}-\text{CH}_3$ ,  $\text{C}-\text{CH}_3$  und  $\text{C}=\text{O}$ ) aufweist (► Abbildung 2.8).

Die Resonanzsignale der Protonen können auf der Grundlage der elektronenziehenden Eigenschaften beziehungsweise der Elektronegativitäten von Atomen in der Nachbarschaft zugeordnet werden. Das Estersauerstoffatom ist stärker elektronenziehend als die Carbonylgruppe. Deswegen liegen die Signale der  $\text{O}-\text{CH}_3$ -Protonen bei höherer Frequenz (weiter links im Spektrum) als die der  $\text{C}-\text{CH}_3$ -Protonen. Konventionsgemäß werden NMR-Spektren so aufgezeichnet, dass die Frequenz von rechts nach links ansteigt, um die Konsistenz mit einer älteren Definition der chemischen Verschiebung zu erhalten. Wegen des Minuszeichens vor  $\sigma$  in Gleichung 2.5 wächst somit die Abschirmung der zu den Signalen gehörenden Protonen im Spektrum von links nach rechts.



**Abbildung 2.7:** Das 300-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (oben) und das 75,45-MHz- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Methylacetat in  $\text{CDCl}_3$ . Das  $^{13}\text{C}$ -Resonanzsignal bei etwa 78 ppm stammt vom Lösungsmittel. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum wurde unter vollständiger C,H-Entkopplung aufgenommen.



**Abbildung 2.8:**  
Die verschiedenen chemisch nichtäquivalenten Atome in Methylacetat, die unterschiedliche Resonanzsignale verursachen.

Wenn Sie die beiden NMR-Spektren in Abbildung 2.7 genauer betrachten, werden Sie feststellen, dass auf den Skalen keine Frequenzen aufgetragen wurden. Eigentlich hätte man hier doch absolute Frequenzwerte erwarten können – zum Beispiel in Hertz (Hz) oder Megahertz (MHz). Bei einer üblichen Feldstärke des äußeren Magnetfelds von  $B_0 = 7,05 \text{ T}$  liegt die Resonanzfrequenz aller Protonen beispielsweise in der Nähe von 300 MHz. Die Frequenzen liegen allerdings sehr nah an 300 MHz, so dass zu ihrer Unterscheidung so unpraktikable Zahlenwerte wie 300,000064 MHz angegeben werden müssten. Darüber hinaus würden die im Spektrum stehenden Frequenzen von  $B_0$  und somit vom verwendeten NMR-Spektrometer abhängen (siehe Gleichung 2.5). Infolgedessen wären selbst Spektren der gleichen Substanz nur schwer vergleichbar. Deswegen wurde zunächst für jedes Element beziehungsweise Nuklid eine Referenzsubstanz ausgewählt und deren Resonanzsignal eine relative Frequenz von 0 MHz zugewiesen. Sowohl für Protonen ( $^1\text{H}$ ) als auch für Kohlenstoffatome ( $^{13}\text{C}$ ) wurde Tetramethylsilan ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ) oder kurz TMS als Referenzsubstanz festgelegt. TMS ist in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich, chemisch weitgehend inert und leicht flüchtig. Es kann deswegen von einer gelösten Substanz relativ einfach wieder getrennt werden. Außerdem erzeugt TMS sowohl im  $^1\text{H}$ - als auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ein starkes Signal. Darüber hinaus führt die niedrige Elektronegativität des Siliciums zu einer vergleichsweise hohen Elektronendichte in der Mikroumgebung der Protonen und der Kohlenstoffkerne. Wegen der infolgedessen starken Abschirmung liegen die Resonanzsignale bei sehr niedrigen Frequenzen. Tatsächlich ist die Abschirmung im TMS so groß, dass die Signale der Protonen und der  $^{13}\text{C}$ -Kerne des TMS in den NMR-Spektren fast aller organischen Verbindungen ganz am rechten Rand des Spektrums liegen und keine Überlappungen mit den Signalen der zu vermessenden Substanzen auftreten. Deswegen ist das TMS-Signal sehr gut als relativer Nullpunkt geeignet. Bei der Messung der Spektren in den Abbildungen 2.5 und 2.7 wurde kein TMS zugegeben. Somit ist kein TMS-Signal sichtbar, das bei Anwesenheit von TMS bei 0 ppm erscheinen würde.

Die chemische Verschiebung eines spezifischen Kerns in einem Molekül wird üblicherweise als Abstand des Resonanzsignals des Kerns vom Resonanzsignal der Referenzsubstanz angegeben. Die Resonanzfrequenz  $\nu_i$  (Gleichung 2.6) des Kerns  $i$  erhält man durch Einsetzen der Abschirmungskonstante  $\sigma_i$  des Kerns in Gleichung 2.5.

$$\nu_i = \frac{\gamma B_0 (1 - \sigma_i)}{2\pi} \quad (2.6)$$

Analog ergibt sich die Resonanzfrequenz  $\nu_r$  der Referenzsubstanz, TMS für  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren, gemäß Gleichung 2.7.

$$\nu_i = \frac{\gamma B_0 (1 - \sigma_r)}{2\pi} \quad (2.7)$$

Die Differenz zwischen Gleichung 2.6 und Gleichung 2.7 liefert schließlich den Abstand zwischen den Resonanzsignalen des betrachteten Kerns  $i$  und der Referenzsubstanz in der Einheit einer Frequenz (Gleichung 2.8).

$$\Delta\nu = \nu_i - \nu_r = \frac{\gamma B_0 (\sigma_r - \sigma_i)}{2\pi} = \frac{\gamma B_0 \Delta\sigma}{2\pi} \quad (2.8)$$

Dieser Ausdruck für die Frequenzdifferenz ist immer noch von  $B_0$  abhängig. Um  $B_0$  aus Gleichung 2.8 zu eliminieren, werden beiden Seiten der Gleichung durch die Resonanzfrequenz  $\nu_r$  der Referenzsubstanz dividiert. Auf diese Weise erhält man Gleichung 2.9 für die von  $B_0$  unabhängige chemische Verschiebung  $\delta$ .

$$\delta = \frac{\Delta\nu}{\nu_r} = \frac{\sigma_r - \sigma_i}{1 - \sigma_r} \approx \sigma_r - \sigma_i \quad (2.9)$$

In der Praxis berechnet man die chemische Verschiebung  $\delta$ , indem man die Frequenzdifferenz  $\Delta\nu$  in Hertz (Hz) durch die Resonanzfrequenz  $\nu_r$  der Referenzsubstanz in Megahertz (MHz) dividiert. Die Einheit der  $\delta$ -Skala lautet also Hz / MHz oder millionstel Teile (engl. *parts per million*; ppm) der Feldstärke des äußeren Magnetfelds. Tatsächlich verwendet man für  $\delta$  üblicherweise die Einheit **ppm**. Weil die Abschirmungskonstante  $\sigma_r$  der Referenzsubstanz sehr viel kleiner ist als 1, gilt  $1 - \sigma_r \approx 1$ . Deswegen entspricht  $\delta$  näherungsweise der Differenz zwischen den Abschirmungskonstanten der Referenzsubstanz und des betrachteten Kerns  $i$  (siehe Gleichung 2.9). Ein Anstieg von  $\sigma_i$  (eine stärkere Abschirmung) führt folglich zu einer geringeren chemischen Verschiebung  $\delta_i$ .

Aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Methylacetat (siehe Abbildung 2.7) kann man für die C- $\text{CH}_3$ -Protonen eine chemische Verschiebung von 2,07 ppm und für die O- $\text{CH}_3$ -Protonen von 3,67 ppm ablesen. Diese  $\delta$ -Werte der chemischen Verschiebung sind unabhängig von  $B_0$  immer gleich. Es spielt dabei also zum Beispiel keine Rolle, ob das Spektrum mit einem äußeren Magnetfeld der Flussdichte 1,41 T (60 MHz) oder 23,5 T (1000 MHz = 1 GHz) aufgenommen wurde – wobei die genannten Flussdichten die untere und obere Grenze der zurzeit verfügbaren NMR-Spektrometer repräsentieren. Chemische Verschiebungen in Hertz (Hz) würden dagegen mit  $B_0$  variieren. Ein Resonanzsignal, das bei  $B_0 = 60$  MHz vom TMS-Signal 90 Hz entfernt liegt, würde bei  $B_0 = 300$  MHz einen Abstand von 450 Hz vom TMS-Signal aufweisen, während der  $\delta$ -Wert der chemischen Verschiebung in beiden Fällen 1,50 ppm betragen würde ( $\delta = 90 / 60 \text{ ppm} = 450 / 300 \text{ ppm} = 1,50 \text{ ppm}$ ). Beachten Sie, dass ein Resonanzsignal, das sich im Spektrum rechts vom TMS-Signal befindet, einen *negativen*  $\delta$ -Wert besitzt. Da TMS in Wasser unlöslich ist, werden für dieses Lösungsmittel andere Referenzsubstanzen verwendet, wie zum Beispiel die Natriumsalze von 3-(Trimethylsilyl)-propionsäure  $[(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Na}]$  und 3-(Trimethylsilyl)-1-propansulfonsäure [anderer Name: 2,2-Dimethyl-2-silapentan-5-sulfonsäure, DSS;  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$ ].

Im Prinzip gibt es zwei Methoden, um im Verlauf einer NMR-Messung für alle zu untersuchenden Kerne die Resonanzbedingung zu erreichen und somit ein Signal zu erhalten. In der ersten

Generation kommerziell erhältlicher NMR-Spektrometer wurde deswegen entweder  $B_0$  konstant gehalten und die Frequenz des  $B_1$ -Feldes über einen geeigneten Bereich variiert (engl. *frequency sweep*) oder ein  $B_1$ -Wechselfeld konstanter Frequenz eingestrahlt und die Flussdichte  $B_0$  des äußeren Magnetfelds verändert (engl. *field sweep*). Beide Verfahren werden übergreifend auch als CW-Verfahren (engl. *continuous wave*; CW) bezeichnet, weil das  $B_1$ -Wechselfeld während der gesamten Dauer des NMR-Experiments ständig eingestrahlt wird. Betrachten wir das Field-Sweep-Verfahren, muss nach Gleichung 2.5 mit wachsender Abschirmung (steigendem  $\sigma$ ) die Flussdichte  $B_0$  des äußeren Feldes erhöht werden, um bei konstantem  $\nu_0$  (des  $B_1$ -Wechselfelds) die Gleichung weiterhin zu erfüllen und somit die Resonanzfrequenz des jeweiligen Kerns zu treffen. Da die Signale von stärker abgeschirmten Kernen weiter rechts im Spektrum liegen, steigt  $B_0$  bei diesem Verfahren im Spektrum von links nach rechts. Deswegen spricht man weiter rechts im Spektrum auch von einem höheren Feld (Hochfeld) und weiter links im Spektrum von einem tieferen Feld (Tiefeld). Auch wenn sowohl das Field-Sweep- als auch das Frequency-Sweep-Verfahren heute praktisch keine Rolle mehr spielen, sind die Begriffe *Hochfeld* und *Tiefeld* immer noch üblicher Bestandteil des NMR-Vokabulars. Moderne NMR-Spektrometer arbeiten mit einem anderen Verfahren, das wir in Abschnitt 2.5 kennen lernen werden.

Betrachten wir nun das Frequency-Sweep-Verfahren, muss nach Gleichung 2.5 mit wachsender Abschirmung (steigendem  $\sigma$ ) die Frequenz des  $B_1$ -Wechselfelds verkleinert werden, um bei konstantem  $B_0$  die Gleichung weiterhin zu erfüllen und somit die Resonanzfrequenz des jeweiligen Kerns zu treffen. Die rechte Seite des Spektrums (hohes Feld) entspricht also wie bereits erwähnt niedrigeren Resonanzfrequenzen und stärker abgeschirmten Kernen und umgekehrt. Wir können somit feststellen: In einem NMR-Spektrum steigt die Frequenz von rechts nach links und die Feldstärke von links nach rechts. In ► Abbildung 2.9 wird diese Terminologie noch einmal zusammenfassend dargestellt.

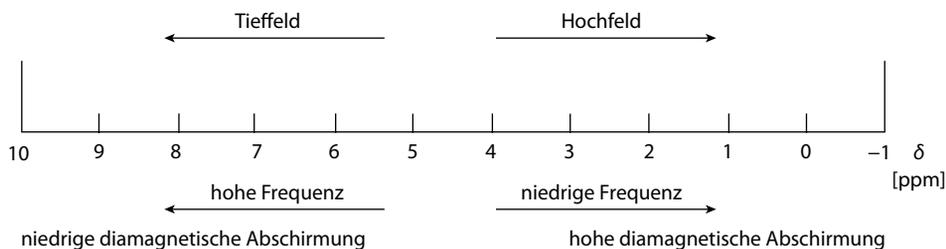


Abbildung 2.9: Begriffe zur Beschreibung der Positionen in NMR-Spektren.

In Kapitel 3 werden wir uns noch weitergehend und ausführlich mit der chemischen Verschiebung beschäftigen.

## 2.4 Anregung und Relaxation

In Abbildung 2.3 wurde der Einfluss eines äußeren Magnetfelds ( $B_0$ ) auf einen einzelnen Kern mit einem Spin von  $I = 1/2$  beschrieben. Zum besseren Verständnis des NMR-Experiments betrachten wir in ► Abbildung 2.10 nun das Verhalten einer größeren Population von chemisch äquivalenten Kernen, weil bei der NMR-Spektroskopie nicht die magnetischen Eigenschaften einzelner Kerne, sondern immer das makroskopische magnetische Verhalten der gesamten Probe gemessen wird. Im

Gleichgewicht präzedieren die Kerne mit  $m_l = +1/2$  um die  $+z$ -Achse, die Kerne mit  $m_l = -1/2$  dagegen um die  $-z$ -Achse. In der Abbildung sind beispielhaft nur die magnetischen Momente von 20 Kernen auf der Oberfläche des Doppelpräzessionskegels eingezeichnet, wobei der Überschuss der  $+1/2$ -Spins mit 12:8 im Vergleich zu den  $-1/2$ -Spins übertrieben groß dargestellt ist. Das tatsächliche Verhältnis der Besetzungszahlen der beiden Zustände ergibt sich aus der Boltzmann-Statistik (siehe Gleichung 2.3). Setzt man die Werte ein, die sich aus  $B_0 = 7,05$  T ergeben, liefert Gleichung 2.3 als Ergebnis, dass unter einer Million Kernen nur etwa 50  $+1/2$ -Spins mehr auftreten als  $-1/2$ -Spins. Aus der vektoriellen Addition der magnetischen Momente aller Kerne ergibt sich ein Nettovektor in  $+z$ -Richtung, weil die  $+1/2$ -Spins im Vergleich zu den  $-1/2$ -Spins überwiegen. Dieser Nettovektor entspricht der so genannten **makroskopischen Magnetisierung  $\mathbf{M}$**  (die Symbole für vektorielle physikalische Größen werden gemäß den allgemeinen IUPAC-Nomenklaturregeln fett-kursiv dargestellt). Der fett gezeichnete Pfeil, der in Abbildung 2.10 in  $+z$ -Richtung zeigt, repräsentiert diesen Magnetisierungsvektor  $\mathbf{M}$ . Da die magnetischen Momente zufällig (oder inkohärent) um die  $z$ -Achse herum ausgerichtet sind, tritt keine makroskopische Magnetisierung in  $x$ - oder  $y$ -Richtung auf – das heißt, die  $x$ - und  $y$ -Komponente der makroskopischen Magnetisierung weisen Beträge von null auf ( $M_x = M_y = 0$ ) und der Gesamtmagnetisierungsvektor  $\mathbf{M}$  entspricht dem Magnetisierungsvektor in  $z$ -Richtung ( $\mathbf{M} = M_z$ ).

**Abbildung 2.10:** Schematische Darstellung der Ausrichtung der magnetischen Momente und des makroskopischen Magnetisierungsvektors  $\mathbf{M}$  einer Population von Spin-1/2-Kernen im Gleichgewicht. Die Abbildung zeigt die Situation vor der Einstrahlung des hier bereits eingezeichneten  $B_1$ -Feldes.

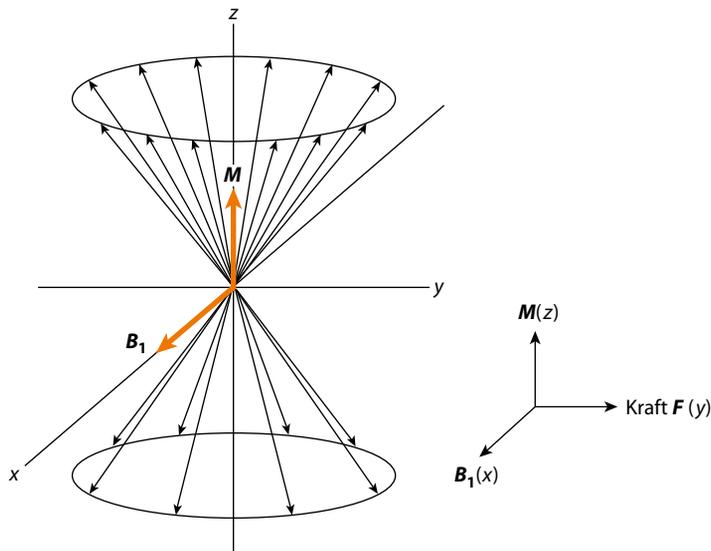
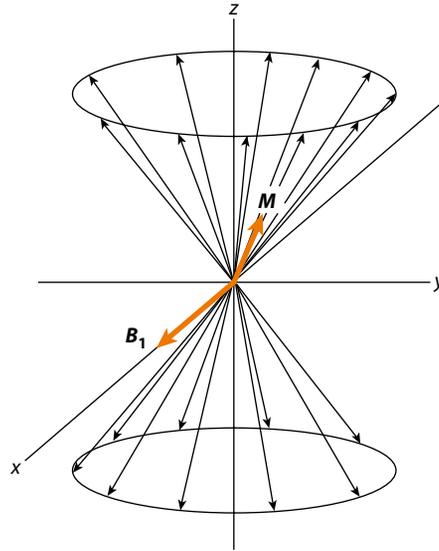


Abbildung 2.10 zeigt außerdem bereits den Vektor, der das  $B_1$ -Feld repräsentiert und entlang der  $x$ -Achse ausgerichtet ist. Wenn die Frequenz des  $B_1$ -Feldes mit der Larmor-Frequenz der Kerne übereinstimmt, werden als Nettoergebnis einige Kerne mit  $+1/2$ -Spin in den energiereicheren  $-1/2$ -Spinzustand angeregt. Infolgedessen wird  $M_z$  etwas kleiner. Das  $B_1$ -Feld übt auf  $\mathbf{M}$  eine Kraft  $\mathbf{F}$  aus, die sowohl auf dem Vektor  $\mathbf{B}_1$  als auch auf  $\mathbf{M}$  senkrecht steht und somit zu Beginn des Experiments in  $y$ -Richtung wirkt, da sie durch das vektorielle Kreuzprodukt  $\mathbf{F} = \mathbf{M} \times \mathbf{B}_1$  definiert ist (siehe auch Abbildung 2.10, unten rechts). Schaltet man das  $B_1$ -Feld nur für eine sehr kurze Zeit ein, wird  $\mathbf{M}$  durch die Kraft  $\mathbf{F}$  nur leicht aus der  $z$ -Richtung heraus in Richtung  $y$ -Achse gedreht. Das Resultat dieses Vorgangs wird in ► Abbildung 2.11 noch einmal veranschaulicht.

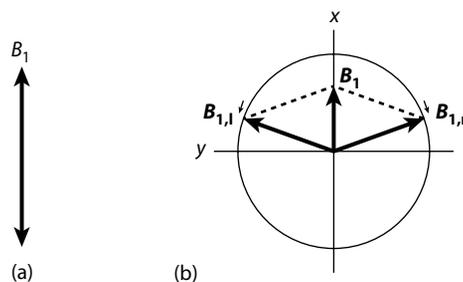


**Abbildung 2.11:** Schematische Darstellung der Ausrichtung der magnetischen Momente und des makroskopischen Magnetisierungsvektors  $\mathbf{M}$  aus Abbildung 2.10 nach einer sehr kurzzeitigen Einstrahlung des  $B_1$ -Feldes.

Die in Abbildung 2.10 dargestellten magnetischen Momente repräsentierten zwölf Kerne mit  $m_i = +1/2$  und acht Kerne mit  $m_i = -1/2$ . Nach der sehr kurzzeitigen Einstrahlung des  $B_1$ -Feldes hat in unserem Beispiel nur einer der 20 Kerne seinen Spinzustand gewechselt. Nun liegen also elf Kerne mit  $m_i = +1/2$  und neun Kerne mit  $m_i = -1/2$  vor (siehe Abbildung 2.11). Die Auslenkung des Magnetisierungsvektors  $\mathbf{M}$  aus der  $z$ -Richtung in Richtung der  $y$ -Achse ist deutlich erkennbar. Da sich der Betrag von  $\mathbf{M}$  durch die Auslenkung nicht verändert, wird seine  $z$ -Komponente  $M_z$  kleiner und seine  $y$ -Komponente  $M_y$  größer. Die magnetischen Momente der 20 Kerne sind nun nicht mehr rein zufällig um die  $z$ -Achse herum ausgerichtet (siehe die Positionen der kleinen Pfeilspitzen auf den Kreisen in Abbildung 2.11). Stattdessen präzedieren einige (nicht alle) in *Phase*. Dies ist die eigentliche Ursache für die Auslenkung von  $\mathbf{M}$ , da  $\mathbf{M}$  der vektoriellen Summe der einzelnen magnetischen Momente entspricht, auf welche die vom  $B_1$ -Feld ausgeübte Kraft natürlich auch wirkt. Die Phasen der präzedierenden magnetischen Momente weisen jetzt also eine teilweise Kohärenz auf und die makroskopische Magnetisierung besitzt eine von null verschiedene Komponente in der  $x,y$ -Ebene. Da die magnetischen Momente der einzelnen Kerne nach wie vor mit der Larmor-Frequenz um die  $z$ -Achse präzedieren, rotiert auch der makroskopische Magnetisierungsvektor  $\mathbf{M}$  mit dieser Frequenz um die  $z$ -Achse. Bei der oben beschriebenen Auslenkung von  $\mathbf{M}$  in Richtung der  $y$ -Achse durch die Einstrahlung des  $B_1$ -Feldes wurde diese Rotation von  $\mathbf{M}$  um die  $z$ -Achse vernachlässigt. Tatsächlich führt das  $B_1$ -Feld zu einer Auslenkung in Richtung der  $x,y$ -Ebene und zu einer makroskopischen Magnetisierungskomponente  $\mathbf{M}_{x,y}$  in der  $x,y$ -Ebene, die ebenfalls mit der Larmor-Frequenz um die  $z$ -Achse rotiert. Die makroskopische Magnetisierungskomponente  $\mathbf{M}_{x,y}$  in der  $x,y$ -Ebene stellt das eigentliche Signal dar, das bei der NMR-Spektroskopie elektronisch als Resonanz detektiert wird. Es ist wichtig festzustellen, dass die Energieabsorption beim Übergang von Kernen vom Spinzustand  $m_i = +1/2$  in den Spinzustand  $m_i = -1/2$  *nicht direkt* gemessen wird.

Das  $B_1$ -Wechselfeld (der  $B_1$ -Vektor) in den Abbildungen 2.10 und 2.11 oszilliert entlang der  $x$ -Achse hin und her. Wie ► Abbildung 2.12 aus einer Ansicht in Blickrichtung der  $z$ -Achse veranschaulicht, kann die Oszillation von  $B_1$  auf unterschiedliche Weise beschrieben werden: (1) als

lineare Oszillation entlang der  $x$ -Achse mit der Frequenz  $\nu$  [ $\text{s}^{-1}$ ] oder (2) als *gegenseitige* (links- und rechts herum) Rotation zweier Vektoren  $\mathbf{B}_{1,l}$  und  $\mathbf{B}_{1,r}$  konstanten Betrages mit der gleichen Frequenz  $\omega = 2\pi\nu$  [ $\text{rad s}^{-1}$ ] in der  $x,y$ -Ebene, wobei die vektorielle Summe der beiden Vektoren zu jedem Zeitpunkt den linear entlang der  $x$ -Achse oszillierenden  $\mathbf{B}_1$ -Vektor ergibt. Die beiden Modelle sind folglich vektoriell äquivalent. Eine Resonanz zwischen dem  $B_1$ -Wechselveld und den Kernen findet statt, wenn  $\mathbf{B}_{1,l}$  oder  $\mathbf{B}_{1,r}$  mit der gleichen Frequenz und Phase um die  $z$ -Achse rotiert wie die mit der Larmor-Frequenz präzedierenden magnetischen Momente der Kerne.



**Abbildung 2.12: Analoge Beschreibungen der Oszillation von  $B_1$ .** (a) Als lineare Oszillation entlang der  $x$ -Achse und (b) als *gegenseitige* Rotation zweier Vektoren  $B_{1,l}$  und  $B_{1,r}$  konstanten Betrages in der  $x,y$ -Ebene, wobei die Summe der beiden Vektoren immer den entlang der  $x$ -Achse oszillierenden Vektor  $B_1$  ergibt.

Abbildung 2.11 zeigt nur die Situation zu einem bestimmten Zeitpunkt. Das bedeutet, in der Abbildung sind die Bewegung sowohl des  $\mathbf{B}_1$ -Vektors als auch der präzedierenden magnetischen Momente eingefroren. Im realen zeitlichen Verlauf präzediert aber wie bereits erwähnt jedes einzelne magnetische Moment der Kerne um die  $z$ -Achse (die Richtung des konstanten äußeren  $B_0$ -Feldes). Infolgedessen führt auch der makroskopische Magnetisierungsvektor  $\mathbf{M}$  eine solche Präzessionsbewegung um die  $z$ -Achse aus. Um bei den weiteren Betrachtungen die Präzessionsbewegungen auch im zeitlichen Verlauf zu eliminieren, wechselt man in ein anderes Koordinatensystem, dessen  $x$ - und  $y$ -Achse mit der Frequenz des  $B_1$ -Feldes um die  $z$ -Achse rotieren. Die  $x$ - und die  $y$ -Achse würden also der kreisförmigen Bewegung in Abbildung 2.12b folgen. Somit würde der Vektor  $\mathbf{B}_1$  immer auf der  $x$ -Achse liegen, statt wie in Abbildung 2.12 zu oszillieren, wobei  $\mathbf{B}_1$  in diesem Fall der rotierenden Komponente  $\mathbf{B}_{1,l}$  oder  $\mathbf{B}_{1,r}$  aus Abbildung 2.12b entspricht, die mit  $\mathbf{M}$  in Phase rotiert. Dieses *rotierende Koordinatensystem* wird üblicherweise und auch im weiteren Verlauf des Buches hauptsächlich verwendet, um auf vereinfachte Weise die Auswirkung von  $B_1$ -Wechselfeldern auf die makroskopische Magnetisierung in Magnetisierungsdiagrammen darzustellen und zu beschreiben. Im rotierenden Koordinatensystem präzedieren die magnetischen Momente der einzelnen Kerne und somit der Magnetisierungsvektor  $\mathbf{M}$  nicht mehr um die  $z$ -Achse, solange ihre Larmor-Frequenz mit der Frequenz des  $B_1$ -Feldes und somit mit der Rotationsfrequenz der  $x$ - und  $y$ -Achse übereinstimmt.

Die Einstrahlung eines  $B_1$ -Wechselfeldes mit der Resonanzfrequenz einer Kernsorte in einem Molekül führt sowohl zur Absorption (durch den Übergang von Kernen von  $m_l = +1/2$  nach  $m_l = -1/2$ ) als auch zur Emission (durch den Übergang von Kernen von  $m_l = -1/2$  nach  $m_l = +1/2$ ) von Energie durch diese Kerne. Da sich vor Beginn des Experiments mehr Kerne im  $+1/2$ -Spin-zustand befinden, erfolgt als Nettoergebnis eine Energieabsorption. Wird die Einstrahlung des

$B_1$ -Feldes allerdings weiter fortgesetzt, verschwindet der Überschuss der Kerne im  $+1/2$ -Spinzustand schließlich. Die Besetzungszahlen der beiden Spinzustände sind dann gleich groß und die Absorption und die Emission finden im gleichen Ausmaß statt. Unter diesen Bedingungen spricht man von einer *Sättigung* der Probe. Eigentlich sollte das NMR-Experiment nach Erreichen der Sättigung nicht mehr fortgeführt werden können, weil eine weitere Einstrahlung des  $B_1$ -Feldes keine Nettoänderung des Systems mehr hervorruft. Schaltet man das  $B_1$ -Feld allerdings vorübergehend aus, kehrt das System durch natürliche Prozesse von allein mehr oder weniger schnell vom Zustand der Sättigung wieder in seinen Gleichgewichtszustand zurück. Diesen Prozess bezeichnet man allgemein als **Relaxation**. Für eine vollständige Relaxation des Systems müssen sowohl die Komponenten der makroskopischen Magnetisierung in z-Richtung ( $M_z$ ) als auch die in x- ( $M_x$ ) und y-Richtung ( $M_y$ ) wieder ihre Gleichgewichtswerte erreichen.  $M_x$  und  $M_y$  müssen also wieder null werden. Jeden Prozess, durch den  $M_z$  in seinen Gleichgewichtswert zurückgeführt wird, bezeichnet man als *Spin-Gitter-Relaxation* oder *longitudinale Relaxation*. Die Spin-Gitter-Relaxation ist in der Regel ein Prozess erster Ordnung mit der Zeitkonstante  $T_1$  und der Geschwindigkeitskonstante  $T_1^{-1}$ . Sie erfolgt durch die Wiederherstellung der Besetzungszahlen der Spinzustände im Gleichgewicht gemäß Gleichung 2.3. Alle Prozesse, durch welche  $M_x$  und  $M_y$  wieder null werden, nennt man *Spin-Spin-Relaxation* oder *transversale Relaxation*. Auch dabei handelt es sich in der Regel um einen Prozess erster Ordnung mit der Zeitkonstante  $T_2$  und der Geschwindigkeitskonstante  $T_2^{-1}$ . Die Spin-Spin-Relaxation erfolgt durch die vollständige Aufhebung der Phasenkohärenz der präzedierenden magnetischen Momente der Kerne. Die Zeitkonstanten werden entsprechend der Benennung der Relaxationen als Spin-Gitter- oder longitudinale Relaxationszeit ( $T_1$ ) und Spin-Spin- oder transversale Relaxationszeit ( $T_2$ ) bezeichnet.

Die Spin-Gitter-Relaxation ( $T_1$ ) beruht überwiegend auf der Existenz von lokalen oszillierenden magnetischen Feldern in der Probe, deren Frequenz mit der Resonanzfrequenz des relaxierenden Kerns übereinstimmt. Die wichtigste Quelle für solche zufällig fluktuierenden Felder sind andere magnetische Kerne im selben oder einem anderen Molekül, die sich in Bewegung befinden. Wenn ein Molekül durch eine Lösung innerhalb des  $B_0$ -Feldes „wirbelt“ (Translation, Rotation et cetera), erzeugt jeder Kernmagnet ein durch diese Bewegung verursachtes Magnetfeld. Fluktuiert ein solches Magnetfeld mit der Larmor-Frequenz eines relaxierenden Kerns, kann dadurch der Übergang vom  $-1/2$ -Spinzustand in den  $+1/2$ -Spinzustand hervorgerufen werden und die Relaxation stattfinden. Durch die Relaxation kehrt das System in seinen Gleichgewichtszustand zurück, in dem es sich vor dem Experiment befand. Nach einer zumindest teilweisen, besser aber vollständigen Relaxation kann das Absorptionsexperiment erneut ausgeführt werden. In der Praxis wird dieser Zyklus häufig viele Male wiederholt, um die Intensität der Resonanzsignale durch Summation der Signale aus den einzelnen Zyklen zu erhöhen.

Für eine effektive Spin-Gitter-Relaxation müssen der „wirbelnde“ Kern, der die Energie aufnehmen soll, und der relaxierende Kern räumlich nah beieinander liegen. Für  $^{13}\text{C}$ -Kerne stellen direkt mit diesen verbundene Protonen (C–H) eine effektive Basis für die Spin-Gitter-Relaxation dar. Ein Carbonyl-C-Atom oder ein quartäres C-Atom (ein mit vier anderen C-Atomen verknüpftes C-Atom, das kein Wasserstoffatom trägt) relaxieren dagegen nur sehr langsam und können leichter gesättigt werden, weil sie hauptsächlich mit den nichtmagnetischen Kernen  $^{16}\text{O}$  und/oder  $^{12}\text{C}$  verbunden sind. Die Relaxation von Protonen erfolgt überwiegend mithilfe ihrer nächsten benachbarten Protonen. Protonen in  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_3$ -Gruppen können somit über ihre geminalen

Nachbarprotonen (HCH) relaxieren, während Protonen in CH-Gruppen zur Relaxation auf ihre vicinalen Nachbarprotonen (CH–CH) oder sogar noch weiter entfernt liegende Protonen angewiesen sind.

Die Spin-Gitter-Relaxation spielt auch bei der Erzeugung des vor der Einstrahlung des  $B_1$ -Feldes bestehenden Überschusses von Kernen im  $+1/2$ -Spinzustand eine Rolle, wenn die Probe erstmals in den Probenkopf des NMR-Spektrometers eingeführt wird. In Abwesenheit des  $B_0$ -Feldes besitzen alle Kerne einer Kernsorte die gleiche magnetische Energie. Wird die Probe dann im  $B_0$ -Feld innerhalb des NMR-Spektrometers platziert, befindet sich die Probe nicht schlagartig im Gleichgewichtszustand, strebt aber auf diesen zu. Um ihn zu erreichen, müssen auch Kerne zwischen den verschiedenen Spinzuständen wechseln – das heißt, an der Einstellung des Gleichgewichtszustands im  $B_0$ -Feld mit einem Überschuss an Kernen im  $+1/2$ -Spinzustand ist die Spin-Gitter-Relaxation beteiligt.

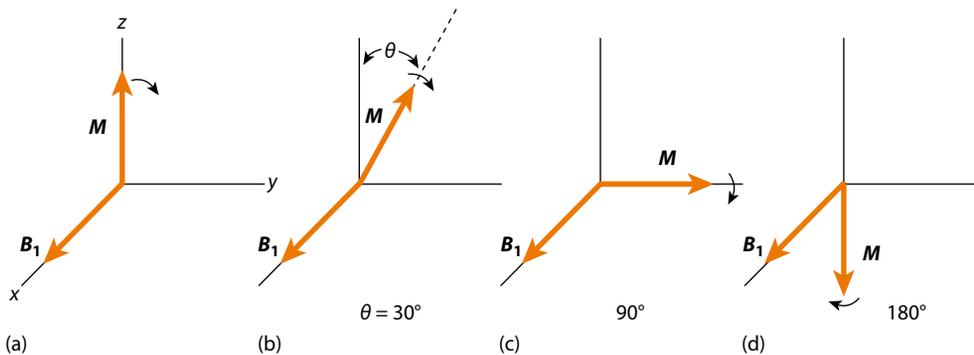
Für die Spin-Spin-Relaxation, also den Abfall der  $x$ - und der  $y$ -Komponente der makroskopischen Magnetisierung  $\mathbf{M}$  auf null, muss die Phasenkohärenz der präzedierenden magnetischen Momente der Kerne wieder vollständig aufgehoben werden (siehe Abbildungen 2.10 und 2.11). Der Mechanismus, aus dem der Name Spin-Spin-Relaxation abgeleitet wurde, umfasst die Wechselwirkung zwischen zwei Kernen mit entgegengesetztem Spin. Dieser Prozess, durch den einer der beiden Kerne vom  $+1/2$ -Spinzustand in den  $-1/2$ -Spinzustand und der anderen Kern vom  $-1/2$ -Spinzustand in den  $+1/2$ -Spinzustand wechselt, führt zu keiner Nettoänderung der Magnetisierung in  $z$ -Richtung und somit zu keiner Spin-Gitter-Relaxation. Die Umwandlung zwischen den Spinzuständen ist mit einer Veränderung der Phase des jeweiligen präzedierenden magnetischen Moments verbunden. In Abbildung 2.11 würde bei einem solchen Vorgang einer der Vektoren der magnetischen Momente auf der Oberfläche des oberen Kegels verschwinden und an einer anderen, neuen Phasenposition auf der Oberfläche des unteren Kegels wieder erscheinen (und umgekehrt). Mit Fortschreiten dieses Prozesses werden die Phasen der magnetischen Momente wieder zunehmend zufällig um die  $z$ -Achse herum verteilt, so dass die Phasenkohärenz und somit die  $x$ - und  $y$ -Komponente der makroskopischen Magnetisierung schließlich vollständig verschwinden. Der Prozess, bei dem zwei Kerne simultan ihre Spinzustände in entgegengesetzten Richtungen wechseln, wird manchmal auch als Flip-Flop-Mechanismus bezeichnet.

Die Spin-Spin-Relaxation kann auch durch ein nicht perfekt homogenes  $B_0$ -Feld hervorgerufen werden. Betrachten wir wieder Abbildung 2.11: Wenn nicht alle magnetischen Momente exakt der gleichen magnetischen Flussdichte  $B_0$  ausgesetzt sind, weisen sie leicht unterschiedliche Larmorfrequenzen auf und präzedieren folglich mit etwas unterschiedlichen Geschwindigkeiten um die  $z$ -Achse. Infolge der unterschiedlichen Präzessionsgeschwindigkeiten kann eine bestehende Phasenkohärenz jedoch nicht aufrechterhalten werden. Wenn die Larmorfrequenzen der Kerne einer Kernsorte nicht alle gleich sind, sondern über einen Bereich variieren, wächst natürlich auch die Breite der Resonanzsignale im NMR-Spektrum. Die Breite des Signals auf halber Höhe seiner Amplitude – die so genannte Halbwertsbreite  $b_{1/2}$  – und die Spin-Spin-Relaxationszeit  $T_2$  sind über die Gleichung  $b_{1/2} = 1 / \pi T_2$  korreliert. Zur Verkürzung der Relaxationszeit in dieser Gleichung können sowohl der Flip-Flop-Mechanismus als auch die Relaxation infolge von Feldinhomogenitäten beitragen.

Wir werden uns in Abschnitt 5.1 noch tiefer gehend mit der Relaxation beschäftigen.

## 2.5 Puls-Verfahren

Wir haben in Abschnitt 2.3 bereits die CW-Verfahren zur Aufnahme von NMR-Spektren kennen gelernt. Diese spielen in modernen NMR-Spektrometern praktisch keine Rolle mehr. Stattdessen arbeiten moderne NMR-Spektrometer nach dem so genannten **Puls-Verfahren** (auch Impuls-Verfahren). Dabei wird in die Probe ein  $B_1$ -Wechselfeld hoher Intensität und sehr kurzer Dauer – der so genannte Puls (oder Impuls) – eingestrahlt. Hochfrequenzgeneratoren liefern nicht nur die eingestellte Senderfrequenz  $\nu_1$ , sondern ein kontinuierliches Frequenzband, wenn sie nur für eine kurze Zeit – die *Pulslänge* oder *Pulsdauer*  $t_p$  – eingeschaltet werden. Das Frequenzband liegt symmetrisch zu  $\nu_1$  und seine Intensität nimmt mit zunehmendem Abstand von  $\nu_1$  ab, während seine Breite von der Pulslänge abhängt. Wählt man eine geeignete Pulslänge und Senderfrequenz, enthält das Frequenzband die Resonanzfrequenzen aller zu untersuchenden Kerne in der Probe in annähernd gleicher Intensität. Auf diese Weise können beim Puls-Verfahren im Gegensatz zu den CW-Verfahren alle Kerne gleichzeitig in sehr kurzer Zeit angeregt werden. Für die Dauer des Pulses übt der  $B_1$ -Vektor, der auf der x-Achse (des rotierenden Koordinatensystems) liegt, eine Kraft auf den makroskopischen Magnetisierungsvektor  $M$  aus, der zu Beginn des Experiments in die +z-Richtung weist.  $M$  wird durch diese Kraft in der y,z-Ebene in Richtung der y-Achse gedreht. Die ► Abbildung 2.13a und 2.13b sind vereinfachte Versionen der Abbildungen 2.10 und 2.11, aus denen die Vektoren der einzelnen magnetischen Momente entfernt wurden. In Abbildung 2.13 ist also neben  $B_1$  nur noch die für die eigentliche NMR-Messung relevante Gesamtmagnetisierung  $M$  dargestellt.



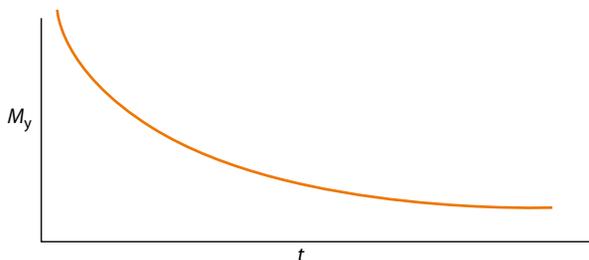
**Abbildung 2.13:** Die makroskopische Magnetisierung  $M$  in Abhängigkeit von der Pulslänge beziehungsweise vom Pulswinkel zu Beginn und nach der Einstrahlung eines  $B_1$ -Wechselfelds.

Solang das  $B_1$ -Feld eingeschaltet bleibt, wird der Magnetisierungsvektor  $M$  weiter um  $B_1$  und somit um die x-Achse gedreht. Folglich stellt das  $B_1$ -Feld während der Pulsdauer das hauptsächlich relevante Feld im Bereich der Kerne dar, so dass der Ausdruck für die Präzessionsfrequenz zu  $\omega = \gamma B_1$  wird. Genau genommen gilt diese Gleichung allerdings nur in der Nähe der Resonanzfrequenz  $\omega_0 = \gamma B_0$ . Mit zunehmender Entfernung von der Resonanzfrequenz schwindet die Auswirkung von  $B_1$  und die Präzession erfolgt wieder um  $B_0$ . Eine vollständige mathematische Beschreibung dieser Zusammenhänge muss Terme in Abhängigkeit sowohl von  $B_0$  als auch  $B_1$  einbinden. Qualitativ genügt es aber, unser Augenmerk auf die Vorgänge bei oder nahe der Resonanzfrequenz zu richten.

Der so genannte *Pulswinkel*  $\theta$ , um den der Magnetisierungsvektor  $M$  durch den  $B_1$ -Puls aus der z-Richtung herausgedreht wird, wächst während der Einschaltdauer des  $B_1$ -Feldes kontinuierlich

an. Nehmen wir an, durch einen kurzen Puls wird  $\mathbf{M}$  um  $30^\circ$  aus der  $z$ -Richtung in der  $y,z$ -Ebene zur  $y$ -Achse hin abgelenkt (siehe Abbildung 2.13b). Ein Puls dreifacher Pulslänge (aber mit gleicher Amplitude der Flussdichte  $B_1$ ) würde  $\mathbf{M}$  dann um  $90^\circ$  drehen, also genau auf die  $y$ -Achse (siehe Abbildung 2.13c). Ein Puls, dessen Pulsdauer wiederum doppelt so lang ist wie die des  $90^\circ$ -Pulses, dreht  $\mathbf{M}$  um  $180^\circ$  und somit genau in  $-z$ -Richtung (siehe Abbildung 2.13d). Nach einem  $180^\circ$ -Puls haben sich die Besetzungszahlen der Spinzustände im Vergleich zum Gleichgewichtszustand genau umgekehrt – man spricht auch von einer Populationsinversion. Es befinden sich nun also mehr Kerne im  $-1/2$ -Spinzustand als im  $+1/2$ -Spinzustand. Der Pulswinkel hängt demnach direkt von der Pulslänge  $t_p$  ab. Gemäß einer tiefer gehenden Ableitung, die wir hier nicht nachvollziehen wollen, ergibt sich der Pulswinkel  $\theta$  zu  $\omega t_p$ , wobei  $\omega$  der Präzessionsfrequenz im  $B_1$ -Feld entspricht. Mit  $\omega = \gamma B_1$  erhält man schließlich einen Ausdruck für den Pulswinkel  $\theta$  in Abhängigkeit von  $B_1$  und  $t_p$ :  $\theta = \gamma B_1 t_p$ .

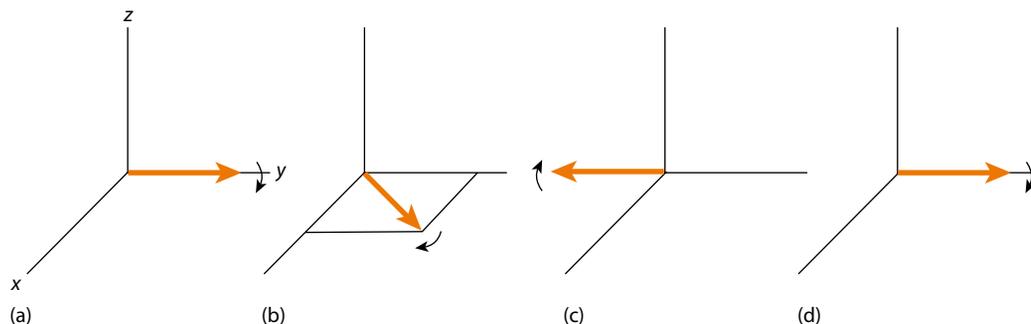
Schaltet man das  $B_1$ -Feld ab, nachdem  $\mathbf{M}$  genau auf die  $y$ -Achse gedreht wurde ( $90^\circ$ -Puls), und beobachtet danach die zeitliche Veränderung der Größe der  $y$ -Komponente  $M_y$  des Magnetisierungsvektors  $\mathbf{M}$ , stellt man einen kontinuierlichen Abfall von  $M_y$  fest. (► Abbildung 2.14). Wenn der makroskopische Magnetisierungsvektor  $\mathbf{M}$  in  $y$ -Richtung zeigt, befindet sich das System nicht im Gleichgewicht. Infolgedessen beginnt nach Abschaltung des  $B_1$ -Feldes die Relaxation des Systems in Richtung Gleichgewicht (siehe Abschnitt 2.4). Dabei werden die  $x$ - und  $y$ -Komponenten der Magnetisierung durch Spin-Spin-Relaxation ( $T_2$ ) abgebaut. Gleichzeitig strebt die Magnetisierung in  $z$ -Richtung infolge der Spin-Gitter-Relaxation ( $T_1$ ) wieder ihren ursprünglichen Wert an. Die in Abbildung 2.14 dargestellte Abnahme von  $M_y$  mit der Zeit wird als **freier Induktionsabfall** oder mit dem auch im deutschsprachigen Raum gebräuchlichen englischen Begriff als **Free Induction Decay** beziehungsweise meist einfach mit dem Akronym **FID** bezeichnet. Der FID ist ein Prozess erster Ordnung mit der Zeitkonstante  $T_2$ .



**Abbildung 2.14:** Die zeitabhängige Abnahme von  $M_y$  nach einem  $90^\circ$ -Puls.

Die Darstellung des FID in Abbildung 2.14 ist allerdings eher unrealistisch, weil sie nur einen einzelnen Typ von Kern berücksichtigt, dessen Resonanzfrequenz  $\gamma B_0$  genau mit der Rotationsfrequenz der  $x$ - und  $y$ -Achse des rotierenden Koordinatensystems – also mit der Frequenz des  $B_1$ -Wechselfelds – übereinstimmt. In den meisten Proben kommen aber ziemlich viele verschiedene Typen von Wasserstoff- (Protonen) beziehungsweise Kohlenstoffatomen vor, so dass viele Resonanzfrequenzen beteiligt sind. Das rotierende Koordinatensystem kann aber nur eine einzelne Frequenz (Referenzfrequenz) besitzen. Was passiert, wenn in der Probe Kerne anwesend sind, deren Resonanzfrequenz sich von der Referenzfrequenz unterscheidet? Betrachten wir zunächst noch einmal den Fall einer einzelnen Kernsorte, deren Larmor-Frequenz (Resonanzfrequenz) mit der Referenzfrequenz übereinstimmt. Unmittelbar nach dem  $90^\circ$ -Puls präzedieren die magnetischen Momente einiger (nicht aller) dieser Kerne so in Phase, dass der Magnetisierungsvektor  $\mathbf{M}$

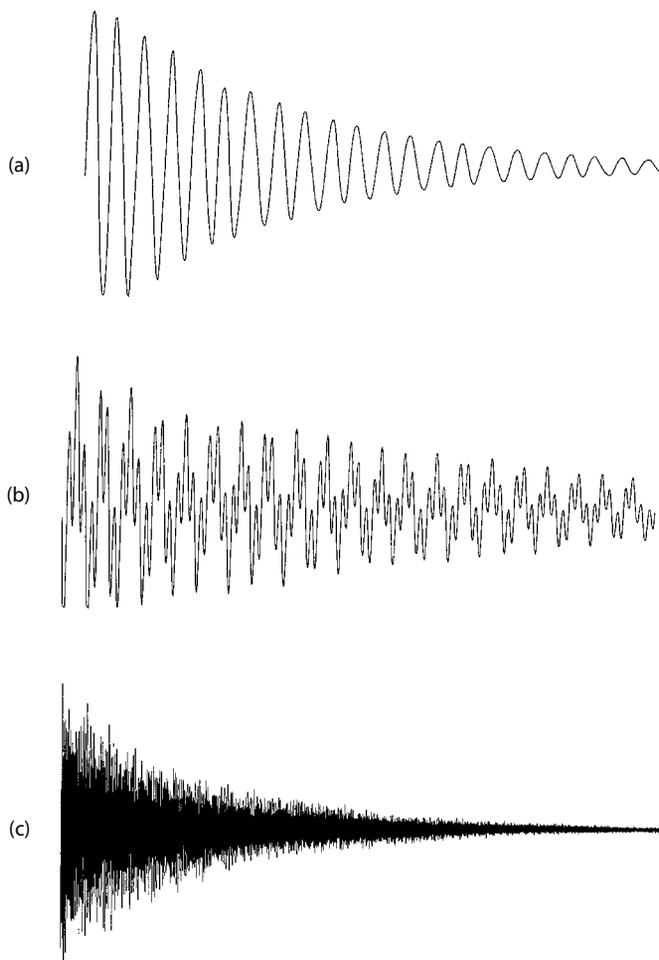
in  $y$ -Richtung zeigt (► Abbildung 2.15). Nach Abschalten des Pulses verschwindet die Phasenkohärenz durch Spin-Spin-Relaxation mit der Zeit wieder, bis  $\mathbf{M}$  erneut in  $z$ -Richtung weist. Während dieses Prozesses präzedieren die Kerne immer mit ihrer Larmor-Frequenz  $\omega_0 = \gamma B_0$  um die  $z$ -Achse. Da die Larmor-Frequenz dieser Kernsorte in unserer Überlegung mit der Referenzfrequenz übereinstimmen sollte, rotieren auch die  $x$ - und die  $y$ -Achse des rotierenden Koordinatensystems mit der Frequenz  $\omega_0 = \gamma B_0$  um die  $z$ -Achse. Die magnetischen Momente der betrachteten Kerne führen im rotierenden Koordinatensystem deswegen *keine* Präzessionsbewegung aus und der Magnetisierungsvektor  $\mathbf{M}$  dreht sich infolge der Relaxationsprozesse nur um die  $x$ -Achse, also von der  $y$ -Achse wieder zurück zur  $z$ -Achse. Dabei nimmt  $M_y$  kontinuierlich ab, so dass der in Abbildung 2.14 dargestellte FID resultiert. Betrachten wir nun eine andere Kernsorte, deren Larmor-Frequenz nicht exakt mit der Referenzfrequenz übereinstimmt ( $\omega \neq \omega_0 = \gamma B_0$ ). Nach dem  $90^\circ$ -Puls weisen auch einige dieser Kerne eine Phasenkohärenz auf. Allerdings ist die Präzessionsbewegung der Kerne um die  $z$ -Achse auch im rotierenden Koordinatensystem wegen der Abweichung ihrer Larmor-Frequenz von der Referenzfrequenz nicht vollständig eingefroren. Infolgedessen rotiert auch der Magnetisierungsvektor  $\mathbf{M}$  in der  $x,y$ -Ebene um die  $z$ -Achse (siehe Abbildung 2.15b). Berücksichtigt man die Relaxation zunächst nicht, erreicht  $\mathbf{M}$  durch die Rotation schließlich die  $-y$ -Achse (siehe Abbildung 2.15c), um nach Abschluss eines Zyklus wieder in  $+y$ -Richtung zu liegen (siehe Abbildung 2.15d). Im NMR-Experiment wird nach Abschalten des Pulses der zeitliche Verlauf der Magnetisierung in  $y$ -Richtung des rotierenden Koordinatensystems detektiert (der FID). Während des oben beschriebenen Zyklus fällt das gemessene  $M_y$  demnach zunächst bis auf null und in den negativen Bereich ab, um dann wieder zu seinem ursprünglichen positiven Wert zurückzukehren. Dieser Zyklus findet im Verlauf des FID viele Male statt. Die Größe der Magnetisierung in  $y$ -Richtung ( $M_y$ ) verändert sich somit periodisch im Sinn einer Cosinus-Funktion. Infolge der Spin-Spin-Relaxation nimmt die Amplitude der Funktion allerdings kontinuierlich ab. Darüber hinaus liegt der Magnetisierungsvektor  $\mathbf{M}$  als Resultat der Spin-Gitter-Relaxation und dem damit verbundenen erneuten Aufbau einer Magnetisierung in  $z$ -Richtung bereits kurz nach Beginn des ersten Zyklus nicht mehr in der  $x,y$ -Ebene (in Abbildung 2.15 nicht berücksichtigt).



**Abbildung 2.15:** Die durch einen  $90^\circ$ -Puls induzierte Magnetisierung  $\mathbf{M}$  in Abhängigkeit von der Zeit. Im gezeigten Beispiel stimmt die Larmor-Frequenz der betrachteten Kernsorte nicht mit der Rotationsfrequenz des dargestellten rotierenden Koordinatensystems überein und die Relaxation wurde nicht berücksichtigt.

► Abbildung 2.16a zeigt den FID für die Protonen von Aceton, das nur eine Protonensorte enthält, wenn die Referenzfrequenz  $\omega_0$  nicht exakt mit der Larmor-Frequenz  $\omega$  der Aceton-Protonen

übereinstimmt. Der horizontale Abstand zwischen zwei benachbarten Maxima entspricht dem Kehrwert der Differenz zwischen der Larmor-Frequenz und der Referenzfrequenz (der Frequenz des  $B_1$ -Wechselfelds)  $[(\Delta\omega)^{-1} = (\omega - \omega_0)^{-1}]$ . Die Höhe der Maxima fällt infolge des Verlustes an Magnetisierung in  $y$ -Richtung durch die Spin-Spin-Relaxation mit der Zeitkonstante  $T_2$  ab. Weil die Linienbreite des Resonanzsignals im NMR-Spektrum durch  $T_2$  bestimmt wird, enthält der FID alle Informationen, die für die Darstellung des Spektrums erforderlich sind: die Frequenz, die Linienbreite sowie die Gesamtintensität.



**Abbildung 2.16:**

**Drei Beispiele für**

**FIDs.** (a) FID für das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Aceton. (b) FID für das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Methylacetat. (c) FID für das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 3-Hydroxybuttersäure. (Alle Proben ohne Lösungsmittel.)

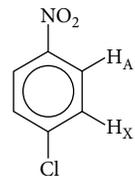
Betrachten wir nun eine Verbindung mit *zwei* Protonensorten unterschiedlicher Resonanzfrequenzen, die beide außerdem von der Referenzfrequenz abweichen. In diesem Fall resultiert der beobachtbare FID aus der Überlagerung der Abklingkurven der beiden Protonensorten. Der FID ist deswegen schon deutlich komplexer als im Fall des Acetons, wobei die Komplexität unter anderem eine Folge der unterschiedlichen Abstände zwischen den Maxima in den Abklingkurven der einzelnen Protonensorten ist. Abbildung 2.16b zeigt den FID für die Protonen von Methylacetat [ $\text{CH}_3(\text{C}=\text{O})\text{OCH}_3$ ] als Beispiel für eine solche Verbindung mit zwei Protonensorten. Wenn in einem

NMR-Spektrum schließlich die Resonanzfrequenzen von drei oder noch mehr Kernsorten enthalten sind, wird es praktisch unmöglich, die Resonanzfrequenzen visuell aus dem FID zu ermitteln. Abbildung 2.16c zeigt den FID für das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der vier verschiedenen Sorten von  $^{13}\text{C}$ -Kernen der 3-Hydroxybuttersäure  $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}]$ , der diese Feststellung veranschaulicht.

Der FID stellt bereits ein vollständiges NMR-Spektrum dar – allerdings als Funktion der Zeit dargestellt (siehe Abbildungen 2.14 und 2.16). In dieser Form ist es für den Chemiker praktisch nicht zu interpretieren. Deswegen muss der FID von einem Spektrum in der Zeitdomäne in ein Spektrum in der Frequenzdomäne – wie in den Abbildungen 2.5 und 2.7 – umgewandelt werden, das durch einen Chemiker analysiert werden kann. Diese Umwandlung erfolgt auf mathematischem Weg durch eine so genannte Fourier-Transformation, bei der durch mehrere mathematische Operationen eine Reihe von sinusförmigen und exponentiellen Funktionen an den FID angepasst werden, um aus diesen die Frequenzen, die Linienbreiten und die Intensitäten jeder Komponente des FID zu erhalten. Glücklicherweise kann die Fourier-Transformation mithilfe eines Computers sehr schnell durchgeführt werden, so dass diese Mühen dem Chemiker erspart bleiben.

## 2.6 Die Kopplungskonstante

Die Form eines Resonanzsignals kann durch die Anwesenheit eines chemisch nichtäquivalenten, magnetischen Kerns in der Nachbarschaft verändert werden. In 1-Chlor-4-nitrobenzol (**2-1**) kommen beispielsweise zwei Arten von Protonen vor, die hier mit den Indizes A und X gekennzeichnet sind. Das Proton  $\text{H}_\text{A}$  steht in *ortho*-Position zur Nitrogruppe und das Proton  $\text{H}_\text{X}$  in *ortho*-Position zum Chloratom.



2-1

Die Effekte der identischen Protonen auf der anderen Ringseite wollen wir im Folgenden zunächst ignorieren. Jedes der beiden Protonen besitzt einen Spin von  $1/2$  und kann sich somit zu einem gegebenen Zeitpunkt in einem von zwei Spinzuständen befinden –  $m_1 = +1/2$  oder  $m_1 = -1/2$ . In der Gesamtheit der Probe unterscheiden sich die Besetzungszahlen der beiden Spinzustände nur im ppm-Bereich. Fast genau die Hälfte der  $\text{H}_\text{A}$ -Protonen hat also ein  $\text{H}_\text{X}$ -Proton im  $+1/2$ -Spinzustand und die andere Hälfte ein  $\text{H}_\text{X}$ -Proton im  $-1/2$ -Spinzustand zum Nachbarn. Die magnetischen Mikroumgebungen, die durch die magnetischen  $\text{H}_\text{X}$ -Protonen in den verschiedenen Spinzuständen erzeugt werden, sind *nicht* identisch. Da sie aber auch die magnetische Umgebung des jeweils direkt benachbarten  $\text{H}_\text{A}$ -Protons modulieren, besitzen die  $\text{H}_\text{A}$ -Protonen in Abhängigkeit vom Spinzustand ihres  $\text{H}_\text{X}$ -Nachbarprotons leicht unterschiedliche Resonanzfrequenzen. Infolgedessen ist das Resonanzsignal für das  $\text{H}_\text{A}$ -Proton im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in zwei Signale aufgespalten (► Abbildung 2.17a und ► Abbildung 2.18). Quadrupolare Kerne, wie zum Beispiel die Kerne des

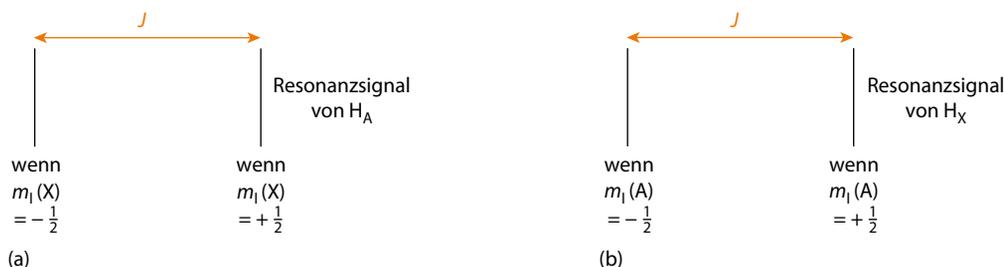
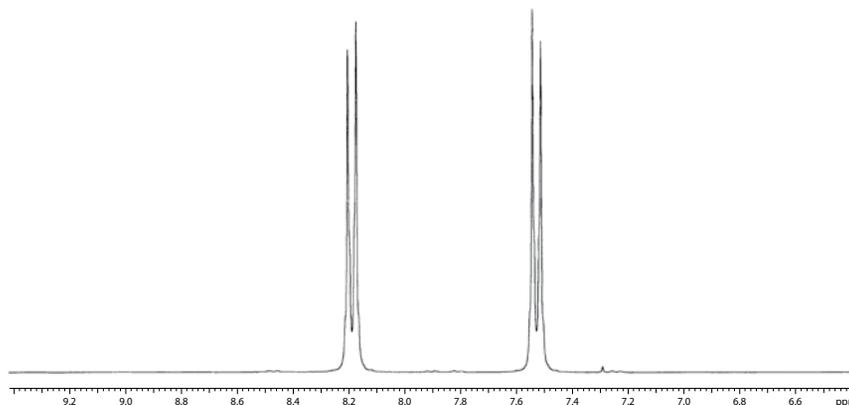


Abbildung 2.17: Veranschaulichung der Aufspaltung der Resonanzsignale erster Ordnung eines AX-Spinsystems.

Chlor- und des Stickstoffatoms in Molekül **2-1**, verhalten sich in diesem Zusammenhang häufig wie nichtmagnetische Kerne und können hier daher ignoriert werden. Mit diesem Phänomen werden wir uns in Abschnitt 5.1 noch näher beschäftigen.

**Abbildung 2.18:**  
Das 300-MHz- $^1\text{H}$ -  
NMR-Spektrum von  
1-Chlor-4-nitrobenzol  
in  $\text{CDCl}_3$ .



Den Einfluss von im Molekül benachbarten Spins über Bindungen hinweg auf die Multiplizität von Resonanzsignalen nennt man **indirekte Spin-Spin-Kopplung** (manchmal auch einfach indirekte Kopplung oder  $J$ -Kopplung). Der Abstand zwischen den beiden Peaks des Resonanzsignals für einen Kern stellt ein Maß für die Stärke des wechselseitigen Einflusses der Kernspins aufeinander dar und wird als **Kopplungskonstante  $J$**  bezeichnet, die man in Hertz (Hz) angibt. Die Kopplungskonstante der Kopplung zwischen den Protonen  $\text{H}_\text{A}$  und  $\text{H}_\text{X}$  in 1-Chlor-4-nitrobenzol beträgt 10,0 Hz – ein relativ großer Wert für die Kopplung zwischen zwei Protonen. Ein solches System, in dem nur zwei Kerne miteinander koppeln, nennt man allgemein ein Zweispinsystem oder AX-Spinsystem. Beachten Sie, dass die Aufspaltungen der Resonanzsignale für  $\text{H}_\text{A}$  und  $\text{H}_\text{X}$  gleich groß sind (siehe Abbildung 2.18), weil die Kopplungskonstante  $J$  ein Maß für die *Wechselwirkung* zwischen den beiden Kernen darstellt und deswegen für beide Kerne identisch sein muss. Außerdem ist  $J$  unabhängig von  $B_0$ , da die Stärke der Wechselwirkung nur von den Eigenschaften der Kerne und nicht von externen Größen wie der Flussdichte des äußeren Magnetfelds bestimmt wird. Somit beträgt die Kopplungskonstante der Kopplung zwischen den am Ring von 1-Chlor-4-nitrobenzol direkt benachbarten Protonen  $\text{H}_\text{A}$  und  $\text{H}_\text{X}$  immer 10,0 Hz – egal, ob das NMR-Experiment bei  $B_0 = 7,05$  T (300 MHz; siehe Abbildung 2.18) oder zum Beispiel bei  $B_0 = 14,1$  T (600 MHz) durchgeführt wird.

Damit eine Kopplung zwischen zwei Kernen stattfinden kann, müssen Informationen über ihren Spinzustand wechselseitig übertragen werden. Der häufigste Mechanismus dieser Übertragung beruht auf der Wechselwirkung mit und zwischen den Elektronen entlang der kovalenten Bindungen, die zwischen den beiden koppelnden Kernen liegen. In ► Abbildung 2.19 wird zum Beispiel ein Kopplungsweg über zwei Bindungen veranschaulicht (im 1-Chlor-4-nitrobenzol erfolgt die Kopplung zwischen den benachbarten Protonen  $\text{H}_\text{A}$  und  $\text{H}_\text{X}$  über drei Bindungen hinweg). Auch Elektronen verhalten sich wie geladene, rotierende Partikel und besitzen daher ein magnetisches Moment. Das  $\text{H}_\text{X}$ -Proton beeinflusst oder *polarisiert* die Spins der Elektronen in seiner unmittelbaren Umgebung, so dass diese einen ihrer Spinzustände leicht bevorzugt einnehmen. Ein Proton im  $+1/2$ -Spinzustand polarisiert beispielsweise ein C–H-Bindungselektron in seiner

unmittelbaren Umgebung in Richtung seines  $-1/2$ -Spinzustands. Dieses Elektron polarisiert wiederum das andere Elektron der C-H-Bindung und so weiter, bis die Polarisierung schließlich das  $H_A$ -Proton erreicht. Wir werden uns mit dem Mechanismus der indirekten Spin-Spin-Kopplung in Abschnitt 4.3 noch ausführlicher beschäftigen. Da die Kopplungskonstante  $J$  normalerweise das Ausmaß von Wechselwirkungen über Bindungen hinweg beschreibt, dient sie als nützlicher Parameter für Schlussfolgerungen zu den molekularen Bindungsverhältnissen – wie beispielsweise zu Bindungsordnungen oder zur Stereochemie.

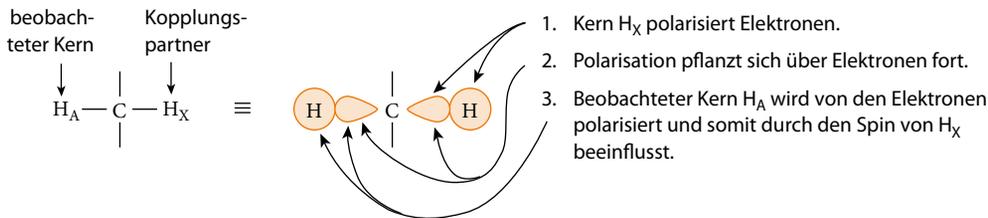


Abbildung 2.19: Schematische Darstellung des Mechanismus der indirekten Spin-Spin-Kopplung.

Eine zusätzliche Aufspaltung des Resonanzsignals eines Kerns beobachtet man, wenn sich mehr als ein Kern in seiner Nachbarschaft befindet. 1,1,2-Trichlorethan (**2-2**) enthält zum Beispiel zwei Arten von Protonen, die wir als  $H_A$  ( $CH_2$ ) und  $H_X$  ( $CH$ ) bezeichnen.

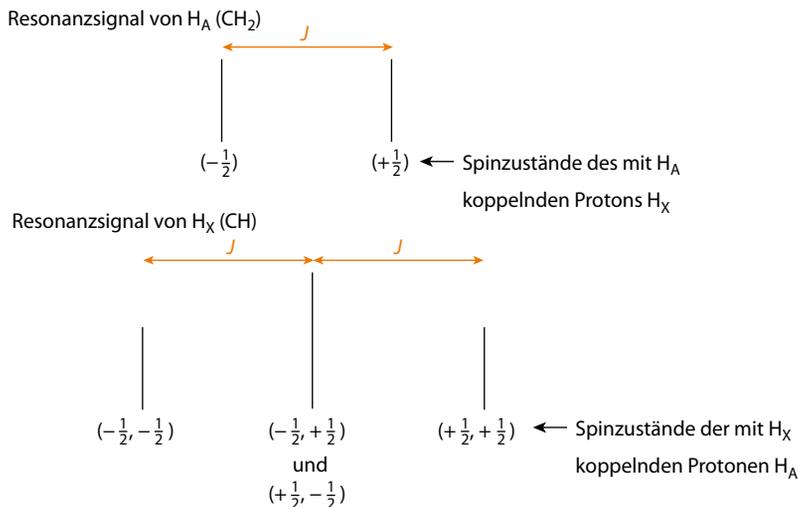
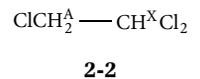
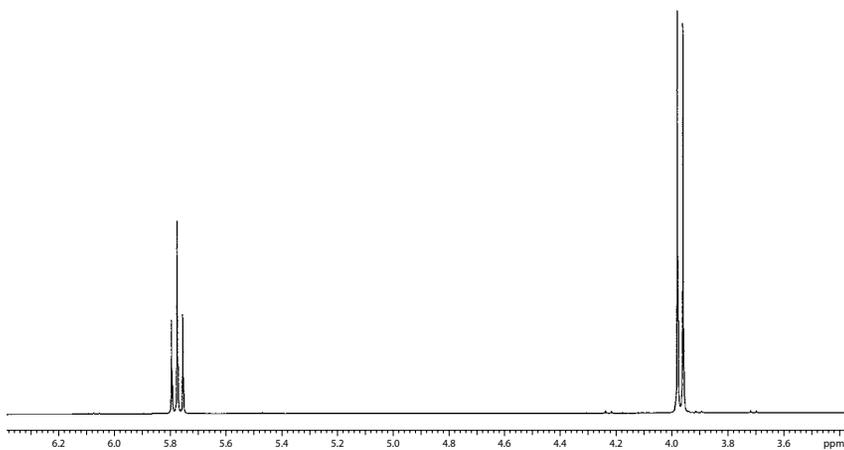


Abbildung 2.20: Die Entstehung der fünf Peaks in einem  $A_2X$ -Spektrum erster Ordnung.

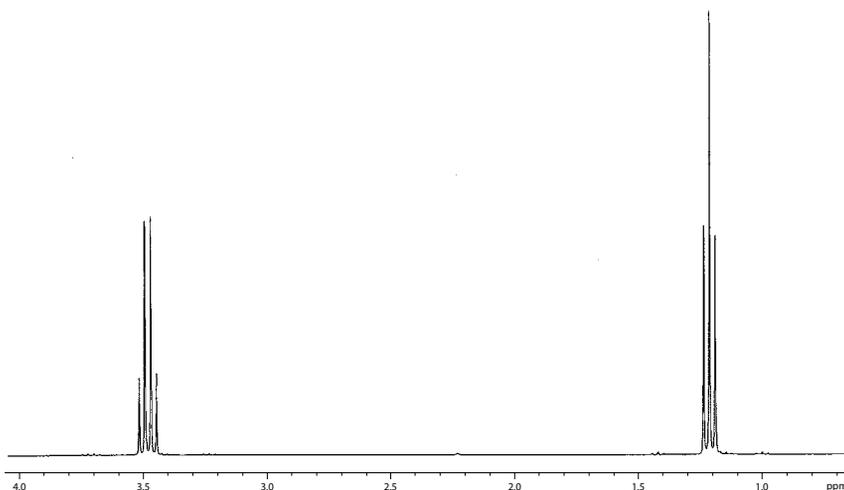
Die  $H_A$ -Protonen können sich in zwei unterschiedlichen Umgebungen befinden, die sich aus den beiden möglichen Spinzuständen des  $H_X$ -Protons ergeben. Das Resonanzsignal der  $H_A$ -Protonen ist deswegen zu einem Dublett mit zwei Peaks im Verhältnis 1:1 aufgespalten, analog zu den Signalen in den Abbildungen 2.17 und 2.18. Das  $H_X$ -Proton kann dagegen *drei* unterschiedlichen Umgebungen ausgesetzt sein, die durch die verschiedenen Spinzustände der *beiden*  $H_A$ -Protonen hervorgerufen werden. Die beiden  $H_A$ -Protonen müssen in diesem Zusammenhang nämlich als Kollektiv betrachtet werden, da sie sich gleichzeitig im selben Molekül befinden. Dabei können vier verschiedene Kombinationen von Spinzuständen der zwei  $H_A$ -Protonen auftreten: beide  $+1/2$  ( $++$ ), eines  $+1/2$  und das andere  $-1/2$  ( $+ -$ ) und umgekehrt ( $- +$ ) sowie beide  $-1/2$  ( $--$ ).

Die beiden Kombinationen (+ -) und (- +) sind magnetisch äquivalent, zählen statistisch aber als zwei Kombinationen. Die drei magnetisch unterschiedlichen Umgebungen der beiden  $H_A$ -Protonen führen deswegen zu drei Peaks im Verhältnis 1:2:1 im Resonanzsignal des  $H_X$ -Protons (► Abbildung 2.20). Das Spektrum von **2-2** enthält folglich ein Dublett für die  $H_A$ -Protonen und ein Triplett für das  $H_X$ -Proton (► Abbildung 2.21). Man bezeichnet ein Spektrum mit einem solchen Aufspaltungsmuster gemäß der Anzahl der zugrunde liegenden koppelnden Kerne auch als  $A_2X$ -Spektrum (oder bei umgekehrter Zuordnung der Indizes als  $AX_2$ -Spektrum). Alle direkt benachbarten Peaks in beiden Multipletts weisen dabei jeweils den gleichen Abstand auf, der der Kopplungskonstante  $^3J$  entspricht. Mit der hochgestellten Zahl vor dem  $J$  bezeichnet man konventionsgemäß die Anzahl der Bindungen, über welche die Kopplung erfolgt. Die in Abbildung 2.19 dargestellte Kopplung ist also zum Beispiel eine  $^2J$ -Kopplung.

**Abbildung 2.21:**  
Das 300-MHz- $^1H$ -  
NMR-Spektrum von  
1,1,2-Trichlorethan in  
 $CDCl_3$ .

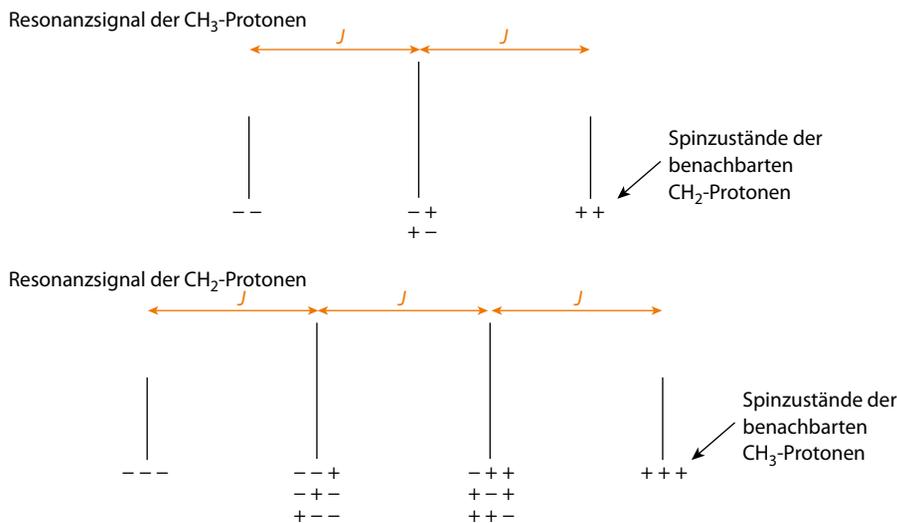


**Abbildung 2.22:** Das  
300-MHz- $^1H$ -NMR-  
Spektrum von Di-  
ethylether in  $CDCl_3$ .



Mit steigender Anzahl benachbarter Spins wächst die Komplexität des Spektrums. Die Protonen jeder der beiden identischen Ethylgruppen des Diethylethers [ $CH_3CH_2OCH_2CH_3$ ] bilden ein  $A_2X_3$ -Spinsystem, so dass Diethylether ein  $A_2X_3$ - $^1H$ -NMR-Spektrum ergibt (► Abbildung 2.22). Die Me-

thylprotonen ( $\text{CH}_3$ ,  $X_3$ ) spalten durch die Kopplung mit den beiden Methylenprotonen ( $\text{CH}_2$ ,  $A_2$ ) zu einem 1:2:1-Triplett auf – analog zum  $\text{H}_X$ -Resonanzsignal in den Abbildungen 2.20 und 2.21. Infolge der Kopplung mit den *drei* Protonen der Methylgruppe erscheint das Resonanzsignal der Methylenprotonen als Quartett, weil die drei Methylprotonen in vier magnetisch unterschiedlichen Kombinationen ihrer Spinzustände auftreten können: alle drei  $+1/2$  ( $+++$ ), zwei  $+1/2$  und eines  $-1/2$  ( $++-$ ,  $+ - +$ ,  $- + +$ ), eines  $+1/2$  und zwei  $-1/2$  ( $+ --$ ,  $- + -$ ,  $-- +$ ) sowie alle drei  $-1/2$  ( $---$ ). Daraus ergeben sich *vier* Peaks (Quartett) – wegen der kombinatorischen Gewichtung im Verhältnis 1:3:3:1 (► Abbildung 2.23). Das Triplett/Quartett-Resonanzsignalmuster koppelnder Kerne (gleiches  $J$ ) kann als verlässlicher und allgemeiner Hinweis auf die Anwesenheit einer Ethylgruppe gedeutet werden.



**Abbildung 2.23:**  
Die Entstehung der sieben Peaks in einem  $A_2X_3$ -Spektrum erster Ordnung.

Die Aufspaltungsmuster von größeren Spinsystemen können auf analoge Weise abgeleitet werden. Koppelt ein Kern mit  $n$  äquivalenten Spin-1/2-Kernen, besteht sein Resonanzsignal aus  $n + 1$  Peaks – wenn keine Effekte zweiter Ordnung auftreten, die in Kapitel 4 noch diskutiert werden. Die Intensitätsverhältnisse der verschiedenen Peaks eines Multipletts folgen dabei in erster Näherung den Binomialkoeffizienten in der zugehörigen Reihe des Pascal'schen Dreiecks (► Abbildung 2.24), da die verschiedenen Kombinationen der beiden Spinzustände statistisch voneinander unabhängige Ereignisse darstellen. Der Aufbau des Pascal'schen Dreiecks erfolgt von oben mit der 1 beginnend durch die Addition aller jeweils benachbarten Zahlen in jeder Reihe (Zeile) und der Platzierung des Ergebnisses zwischen den beiden Summanden in der darunter liegenden Reihe. Am linken und rechten Rand jeder Reihe denkt man sich dabei jeweils eine Null außerhalb des Dreiecks. Die erste Reihe (1) liefert die Multiplizität des Resonanzsignals eines Kerns, der mit keinem Nachbarkern koppelt (ein Singulett). Aus der zweiten Reihe kann man die Multiplizität (Dublett) und das Intensitätsverhältnis (1:1) der Peaks des Resonanzsignals eines Kerns ablesen, der mit einem anderen Kern koppelt – und so weiter. Wie wir bereits festgestellt haben, ergeben zwei Nachbarspins ein 1:2:1-Triplett und drei benachbarte Spins ein 1:3:3:1-Quartett. Das  $\text{CH}$ -Proton in der Anordnung  $-\text{CH}_2-\text{CHY}-\text{CH}_2-$  koppelt mit vier äquivalenten Protonen (die  $\text{CH}_2$ -Gruppen seien äquivalent und  $\text{Y}$  nicht magnetisch). Sein Resonanzsignal besteht deswegen aus einem 1:4:6:4:1-Quintett ( $\text{AX}_4$ ),

während das Resonanzsignal des CH-Protons einer Isopropylgruppe als 1:6:15:20:15:6:1-Septett ( $AX_6$ ) im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erscheint. In ► Tabelle 2.2 sind die Multiplizitäten und Intensitätsverteilungen der Resonanzsignale einiger häufig vorkommender Spinsysteme aufgelistet.

Abbildung 2.24:  
Das Pascal'sche Dreieck.

Tabelle 2.2: Häufig vorkommende Spin-Spin-Aufspaltungsmuster erster Ordnung.			
Spinsystem	Molekülstruktur	Multiplizität und Intensitätsverteilung des Signals von $H_A$	Multiplizität und Intensitätsverteilung des Signals von $H_X$
$AX$	$-\text{CH}^A - \text{CH}^X -$	Dublett (1:1)	Dublett (1:1)
$AX_2$	$-\text{CH}^A - \text{CH}_2^X -$	Triplett (1:2:1)	Dublett (1:1)
$AX_3$	$-\text{CH}^A - \text{CH}_3^X -$	Quartett (1:3:3:1)	Dublett (1:1)
$AX_4$	$-\text{CH}_2^X - \text{CH}^A - \text{CH}_2^X -$	Quintett (1:4:6:4:1)	Dublett (1:1)
$AX_6$	$-\text{CH}_3^X - \text{CH}^A - \text{CH}_3^X -$	Septett (1:6:15:20:15:6:1)	Dublett (1:1)
$A_2X_2$	$-\text{CH}_2^A - \text{CH}_2^X -$	Triplett (1:2:1)	Triplett (1:2:1)
$A_2X_3$	$-\text{CH}_2^A - \text{CH}_3^X -$	Quartett (1:3:3:1)	Triplett (1:2:1)
$A_2X_4$	$-\text{CH}_2^X - \text{CH}_2^A - \text{CH}_2^X -$	Quintett (1:4:6:4:1)	Triplett (1:2:1)

Außer in Spektren zweiter Ordnung (siehe Abschnitte 4.1 und 4.9) führt die Kopplung zwischen Protonen mit der gleichen chemischen Verschiebung *nicht* zu einer Aufspaltung des Resonanzsignals. Deswegen enthält zum Beispiel das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Benzol in Abbildung 2.5 nur ein einzelnes Singulett, obwohl jedes der sechs Protonen mit seinen beiden *ortho*-Nachbarn über eine  $^3J$ -Kopplung korreliert ist. Aus dem gleichen Grund zeigt das Resonanzsignal einer Methylgruppe

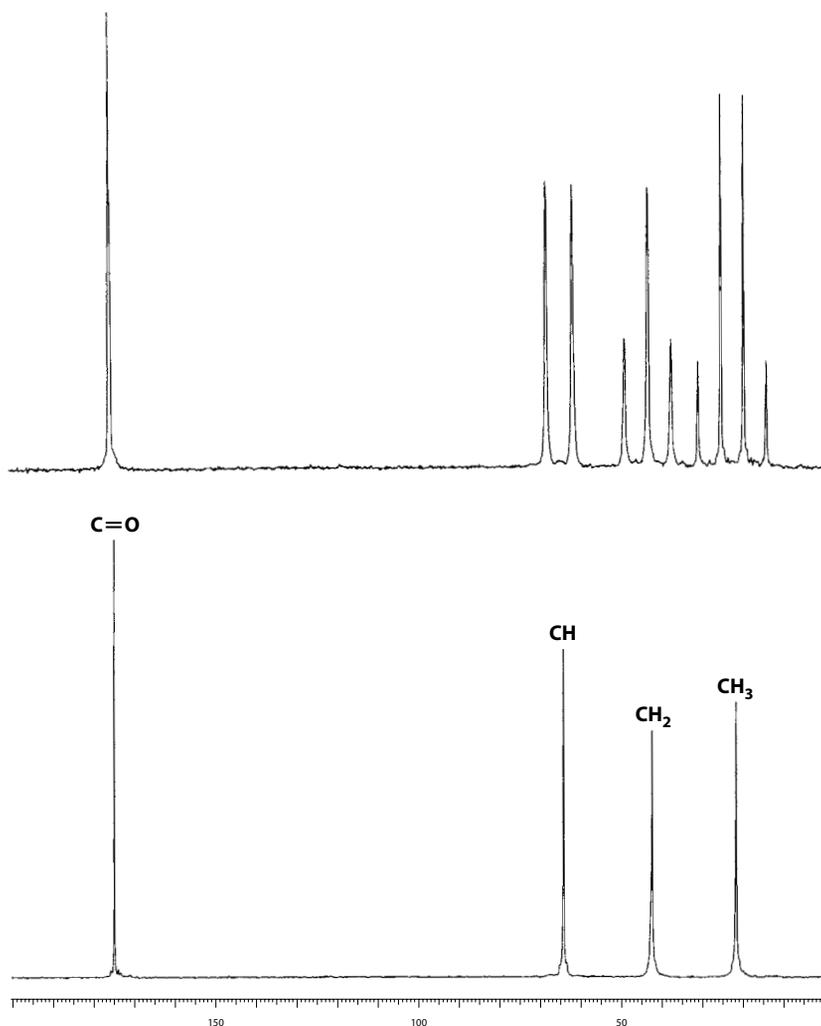
normalerweise keine Aufspaltung, die durch die Kopplung zwischen den Methylprotonen verursacht wird. Beispiele für  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren, in denen jeweils mehrere Protonen mit gleicher chemischer Verschiebung durch ein Singulett repräsentiert werden, sind die von Aceton, Cyclopropan und Dichlormethan. Das Fehlen der Aufspaltung der Signale von koppelnden Kernen mit identischer chemischer Verschiebung ist von quantenmechanischer Natur und seine Erklärung würde eine längere theoretische Ableitung erfordern, auf die wir in diesem Buch aber verzichten wollen.

Fast alle Kopplungsbeispiele, die wir bisher beschrieben haben, waren Kopplungen zwischen vicinalen Protonen über drei kovalente Bindungen ( $\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$ ), also  $^3J$ -Kopplungen. Kopplungen über vier ( $^4J$ ) oder mehr Bindungen sind in der Regel deutlich kleiner oder sogar gar nicht beobachtbar. Die Kopplung zwischen geminalen Protonen ( $-\text{CH}_2-$ ,  $^2J$ ) kann zu einer Aufspaltung der Resonanzsignale führen, wenn ihre chemischen Verschiebungen nicht gleich sind. Dies kann zum Beispiel der Fall sein, wenn das C-Atom Teil eines Rings mit asymmetrischer Substitution bezüglich der beiden Ringseiten ist, das Molekül ein einzelnes Chiralitätszentrum aufweist oder ein Alken keine Symmetrieachse besitzt ( $\text{XYC}=\text{CH}_2$ ). Diese Kopplungen diskutieren wir in Kapitel 4 noch ausführlicher.

Kopplungen können nicht nur zwischen Protonen (homonukleare Kopplung), sondern auch zwischen Protonen ( $^1\text{H}$ ) und den ebenfalls magnetischen  $^{13}\text{C}$ -Kernen stattfinden (heteronukleare Kopplung). Da die natürliche Häufigkeit von  $^{13}\text{C}$  allerdings so niedrig ist (1,1 Prozent), spielen diese Kopplungen für die Analyse von  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren in den allermeisten Fällen keine Rolle, weil die Protonen in etwa 99 von 100 Fällen mit einem nichtmagnetischen  $^{12}\text{C}$ -Kern verbunden sind. Manchmal sind in  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren sehr kleine Satellitenpeaks sichtbar, die von der Kopplung mit den 1,1 Prozent  $^{13}\text{C}$ -Kernen verursacht werden. Die Resonanzsignale in  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren spalten dagegen infolge der Kopplung mit den Protonen in Multipletts auf, da die magnetischen Protonen ( $^1\text{H}$ ) eine sehr große natürliche Häufigkeit von über 99,9 Prozent aufweisen. Die größten Kopplungskonstanten treten dabei mit Protonen auf, die direkt mit dem jeweiligen C-Atom verbunden sind. Daher spaltet das  $^{13}\text{C}$ -Resonanzsignal eines Methyl-C-Atoms ( $\text{CH}_3$ ) in ein Quartett, das eines Methylen-C-Atoms ( $\text{CH}_2$ ) in ein Triplett und das eines Methin-C-Atoms ( $\text{CH}$ ) in ein Dublett auf. Das Signal eines quartären C-Atoms ( $\text{C}$ ), das mit keinem Proton direkt verknüpft ist, wird nicht durch eine  $^1J$ -Kopplung aufgespalten und erscheint daher als Singulett. Der obere Teil von ► Abbildung 2.25 zeigt das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 3-Hydroxybuttersäure [ $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ], das  $^{13}\text{C}$ -Resonanzsignale mit allen beschriebenen Multiplizitäten enthält – nämlich von rechts nach links ein Quartett ( $\text{CH}_3$ ), ein Triplett ( $\text{CH}_2$ ), ein Dublett ( $\text{CH}$ ) sowie ein Singulett ( $\text{CO}_2\text{H}$ ). Somit stellt das Aufspaltungsmuster der Signale in einem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum einen ausgezeichneten Indikator für jeden Typ dieser Gruppierungen in einem Molekül dar.

Durch instrumentelle Verfahren bei der Aufnahme von NMR-Spektren, die als **Entkopplung** bezeichnet werden, können die Aufspaltungen der Resonanzsignale eliminiert werden, so dass alle Signale als Singuletts erscheinen. Diese Verfahren werden wir in Abschnitt 5.3 ausführlich diskutieren. Sie beruhen auf der Einstrahlung eines zusätzlichen elektromagnetischen Wechselfelds ( $B_2$ ), durch das die Kerne des einen Nuklids angeregt werden, während man mit dem  $B_1$ -Wechselfeld die Kerne des anderen Nuklids beobachtet. Weil dabei ein zweites Wechselfeld eingestrahlt wird, spricht man auch von einem **Doppelresonanz**-Experiment. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Methylacetat in Abbildung 2.7 (unten) und von 3-Hydroxybuttersäure in Abbildung 2.25 (unten) wurden zum Beispiel bei gleichzeitiger Entkopplung der Protonen aufgenommen. Die Entkopplung der

Protonen wird bei der Messung von  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sehr häufig durchgeführt, um einfacher zu analysierende Spektren zu erhalten, in denen jedes C-Atom nur ein Singulett hervorruft. Misst man sowohl das  $^1\text{H}$ -entkoppelte als auch das  $^1\text{H}$ -gekoppelte  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum einer Verbindung, erhält man aus dem entkoppelten Spektrum einen einfachen Überblick über die Anzahl und Art der Kohlenstoffatome und aus dem gekoppelten Spektrum die Anzahl der Protonen, mit denen jedes einzelne der Kohlenstoffatome direkt verbunden ist (siehe Abbildung 2.25). Die Kopplung wird in Kapitel 4 noch detailliert behandelt.



**Abbildung 2.25:**  
22,6-MHz- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von 3-Hydroxybuttersäure. (In beiden Fällen ohne Lösungsmittel.) *Ober:* ohne Entkopplung der Protonen. *Unten:* mit Entkopplung der Protonen.

## 2.7 Quantifizierung und komplexe Aufspaltung

Die Intensität der Resonanzsignale – also die Fläche unter den Signalen – ist direkt proportional zur Anzahl der zugehörigen Kerne in der Probe, wenn bestimmte experimentelle Bedingungen erfüllt werden. Gemäß einer dieser Bedingungen muss zwischen aufeinanderfolgenden Pulsen

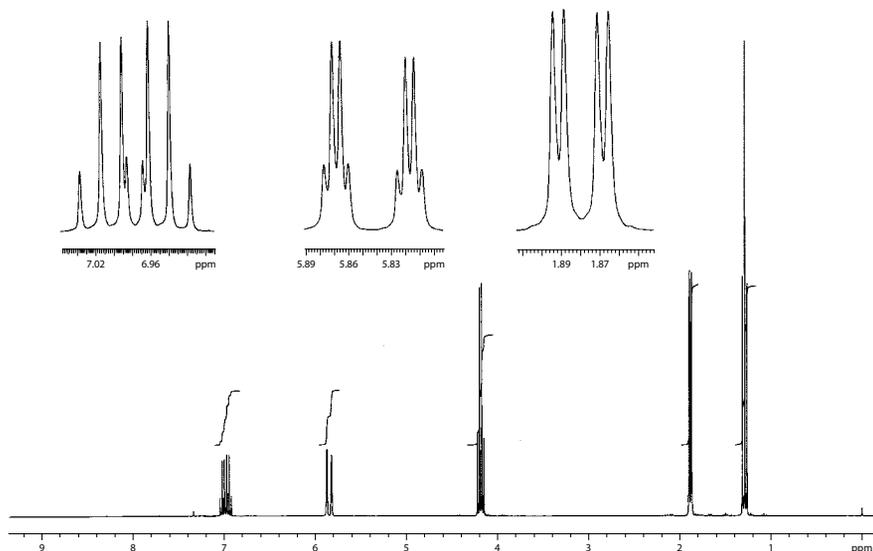
jeweils genug Zeit liegen, um eine vollständige Relaxation zu gewährleisten. Bei *regelmäßig* aufgenommenen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ist das in der Regel der Fall, bei  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren aber nicht. Die Protonen einer Methylgruppe ( $\text{CH}_3$ ) führen somit beispielsweise zu einem Signal mit einer dreimal so großen Intensität wie das Proton einer Methingruppe ( $\text{CH}$ ). Die Intensitäten der Signale und somit auch die Intensitätsverhältnisse zwischen den verschiedenen Signalen können durch elektronische Integration gemessen und dann bei der Strukturaufklärung genutzt werden. Abbildung 2.26 zeigt am Beispiel des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von *trans*-Crotonsäureethylester [*trans*- $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CO})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ], wie das Ergebnis einer solchen elektronischen Integration im NMR-Spektrum dargestellt wird. Zu diesem Zweck enthält das Spektrum über oder in jedem Signal eine kontinuierliche Linie, die links vom Signal horizontal beginnt und rechts vom Signal horizontal endet. Der vertikale Versatz der Linie dazwischen ist ein Maß für die Fläche unter dem Signal. Die Analyse der Integration in ► Abbildung 2.26 ergibt zum Beispiel, dass die Intensitäten des Dubletts bei 5,84 ppm, des Quartetts bei 4,19 ppm und des Triplets bei 1,28 ppm im Verhältnis 1:2:3 zueinander stehen. (Als chemische Verschiebung eines Kerns, dessen Resonanzsignal zu einem Multiplett aufgespalten ist, wird immer das Zentrum des Multipletts angegeben.) Aus der Integration erhält man nur relative Intensitätsdaten. Deswegen muss der Experimentator bei der Analyse des Spektrums einem der Resonanzsignale die bekannte oder angenommene Anzahl von zugehörigen Protonen im Molekül zuordnen, um dann den anderen Signalen über die Intensitätsverhältnisse jeweils die korrekte Anzahl von Protonen zuweisen zu können. Die Integrale werden digital vom Rechner des NMR-Spektrometers geliefert.

Jedes Resonanzsignal im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von *trans*-Crotonsäureethylester (siehe Abbildung 2.26) kann durch die Analyse der Integrale und der Aufspaltungsmuster bestimmten Protonen des Moleküls zugeordnet werden. Das Triplet bei der niedrigsten Frequenz (dem höchstem Feld,  $\delta = 1,28$  ppm) weist eine relative Intensität von 3 auf und muss aufgrund seiner chemischen Verschiebung und des Integrals von der Methylgruppe ( $\text{CH}_3$ ) der Ethylgruppe ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) hervorgehoben werden. Es zeigt die gleiche Kopplungskonstante  $J$  wie das Quartett in der Mitte des Spektrums bei 4,19 ppm, dessen relative Intensität 2 beträgt. Dieses Quartett muss deswegen von der Methylengruppe ( $\text{CH}_2$ ) der Ethylgruppe stammen. Das Methyl-Triplet und das Methylen-Quartett bilden die wechselseitig miteinander koppelnden Resonanzsignale der mit dem Estersauerstoffatom verknüpften Ethylgruppe ( $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ). Die für Protonen einer Methylengruppe relativ große chemische Verschiebung von 4,19 ppm ist das Resultat der zusätzlichen Entschirmung durch das direkt an die Gruppe gebundene, elektronegative, elektronenziehende Sauerstoffatom, während der Effekt auf die Methylprotonen infolge der größeren Entfernung zum Sauerstoffatom deutlich schwächer ist.

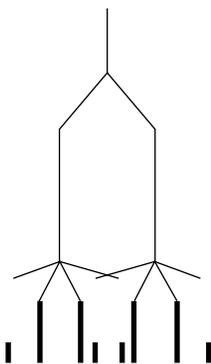
Die restlichen Resonanzsignale des Spektrums werden von Protonen verursacht, die jeweils mit mehr als einem Typ von Proton koppeln. Die resultierenden Kopplungsmuster sind deswegen komplizierter, wie man in den vergrößerten Ausschnitten in Abbildung 2.26 gut erkennen kann. Das Signal bei der höchsten Resonanzfrequenz (dem tiefsten Feld,  $\delta = 6,98$  ppm) weist eine relative Intensität von 1 auf und muss daher von einem der beiden vinylichen Protonen ( $\text{CH}=\text{CH}$ ) stammen. Durch die  $^3J$ -Kopplung mit dem anderen vinylichen Proton spaltet das Signal in ein Dublett mit der Kopplungskonstante  $^3J = 16$  Hz auf und jeder Peak dieses Dubletts wird wiederum durch die Kopplung mit den Protonen der allylischen Methylgruppe ( $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}$ ) in ein Quartett aufgespalten, wobei sich die beiden Quartetts um einen ihrer Peaks überkreuzen. Bei der Analyse

von komplexen Multipletts können häufig Liniendiagramme beziehungsweise Aufspaltungsbäume hilfreich sein. Ein solcher Aufspaltungsbaum ist in ► Abbildung 2.27 für das Resonanzsignal bei 6,98 ppm dargestellt.

**Abbildung 2.26:** Das 300-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von *trans*-Crotonsäureethylester in  $\text{CDCl}_3$ . Die Multipletts oben in der Abbildung sind vergrößerte Darstellungen von drei Resonanzsignalen des Spektrums.



**Abbildung 2.27:** Aufspaltungsbaum mit überlappenden Peaks für das Resonanzsignal bei 6,98 ppm. Solche komplexen Peakmuster entstehen durch die unterschiedliche Kopplung von Spins mit mehr als einem Satz anderer Spins.



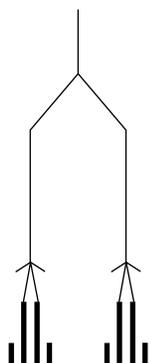
Ohne Kopplung würde das Resonanzsignal als Singulett bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 6,98$  ppm erscheinen.

Durch die Kopplung mit dem anderen vinylichen Proton ( $\delta = 5,84$  ppm) spaltet das Signal in ein 1:1-Dublett ( $^3J = 16$  Hz) auf.

Durch die Kopplung mit den drei  $\text{CH}_3$ -Protonen ( $\delta = 1,88$  ppm) spaltet jeder Peak des Dubletts schließlich in ein 1:3:3:1-Quartett ( $^3J = 7$  Hz) auf. (Die beiden Quartetts überschneiden sich in der Mitte.)

Das Resonanzsignal mit der relativen Intensität von 1 bei 5,84 ppm muss durch das andere vinyliche Proton verursacht werden und ist demgemäß mit einer Kopplungskonstante von  $^3J = 16$  Hz durch die Kopplung zum anderen vinylichen Proton zu einem Dublett aufgespalten. Darüber hinaus ist jeder Peak des Dubletts durch eine kleine, schwache Kopplung des Vinylprotons mit den allylichen Methylprotonen zu einem Quartett aufgespalten, ohne dass sich die Peaks der beiden Quartetts überschneiden (► Abbildung 2.28). In diesem Fall ist die Kopplungskonstante nämlich mit  $J = 1$  Hz deutlich kleiner als bei dem anderen Vinylproton. Wie wir in Kapitel 4 noch ausführlich erläutern werden, kann die Kopplung des zweiten Vinylprotons ( $\delta = 5,84$  ppm) zu den allylichen Methylprotonen aufgrund ihrer geringen Größe von  $J = 1$  Hz als  $^4J$ -Kopplung (über vier Bindungen hinweg) identifiziert werden, während die entsprechende Kopplung des ersten Protons ( $\delta = 6,98$  ppm) mit  $J = 7$  Hz eine  $^3J$ -Kopplung (über drei Bindungen hinweg) sein muss.

Das Resonanzsignal bei 6,98 ppm kann somit dem zur allylischen Methylgruppe benachbarten und das Signal bei 5,84 ppm dem zur Carbonylgruppe benachbarten Vinylproton zugeordnet werden.

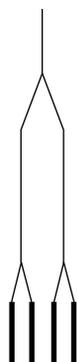


Ohne Kopplung würde das Resonanzsignal als Singulett bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 5,84$  ppm erscheinen.

Durch die Kopplung mit dem anderen vinylischen Proton ( $\delta = 6,98$  ppm) spaltet das Signal in ein 1:1-Dublett auf ( ${}^3J = 16$  Hz, gleicher Wert wie für das andere vinylische Proton).

Durch die Kopplung mit den drei  $\text{CH}_3$ -Protonen ( $\delta = 1,88$  ppm) spaltet jeder Peak des Dubletts schließlich in ein 1:3:3:1-Quartett ( ${}^4J = 1$  Hz) auf.

Abbildung 2.28: Aufspaltungsbaum für das Resonanzsignal bei 5,84 ppm.



Ohne Kopplung würde das Resonanzsignal als Singulett bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 1,88$  ppm erscheinen.

Durch die Kopplung mit dem benachbarten vinylischen Proton ( $\delta = 6,98$  ppm) spaltet das Signal in ein 1:1-Dublett ( ${}^3J = 7$  Hz) auf.

Durch die Kopplung mit dem weiter entfernten vinylischen Proton ( $\delta = 5,84$  ppm) spaltet jeder Peak des Dubletts nochmal in ein Dublett ( ${}^4J = 1$  Hz) auf.

Abbildung 2.29: Aufspaltungsbaum für das Resonanzsignal bei 1,88 ppm.

Das Resonanzsignal bei 1,88 ppm besitzt eine relative Intensität von 3 und wird demnach von den Protonen der verbleibenden, allylischen Methylgruppe ( $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}$ ) hervorgerufen. Da das Signal durch die separaten Kopplungen der Methylprotonen mit beiden Vinylprotonen aufgespalten wird, besteht es aus insgesamt vier Peaks. Diese entstehen durch die zweifache Aufspaltung in ein Dublett (► Abbildung 2.29) mit unterschiedlichen Kopplungskonstanten (7 und 1 Hz). Dieses Kopplungsmuster nennt man deswegen auch Dublett vom Dublett oder manchmal auch Doppeldublett. Beide Kopplungskonstanten können dem Multiplett entnommen werden: (1) Der Abstand zwischen den Zentren der beiden Einzeldubletts beträgt 7 Hz und (2) der Abstand zwischen den Peaks in jedem der beiden Einzeldubletts 1 Hz. Außerdem ist infolge der Entstehung des Dubletts vom Dublett die Intensität aller vier Peaks gleich groß. Die beiden Kopplungskonstanten findet man exakt in den Quartetaufspaltungen der Resonanzsignale der beiden Vinylprotonen wieder. Als *Quartett* bezeichnet man üblicherweise nur ein Multiplett aus vier äquidistanten Peaks im Intensitätsverhältnis 1:3:3:1. Die beschriebenen Überlegungen ergeben schließlich die folgende Zuordnung der Resonanzsignale (mit gerundeten  $\delta$ -Werten) zu den verschiedenen Protonen von *trans*-Crotonsäureethylester:

$\delta$	1,9	7,0	5,8	4,2	1,3
	$\text{CH}_3$	$\text{CH}=\text{CH}$	$\text{CO}_2$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_3$

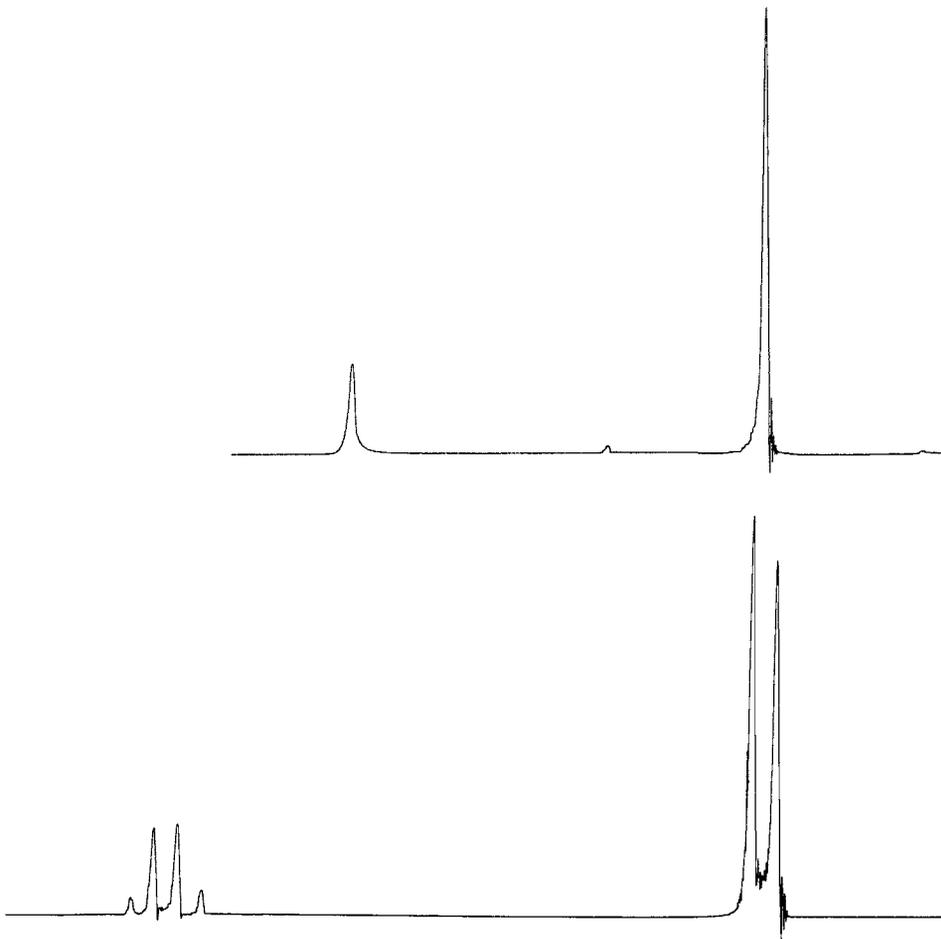
Aus der Integration der Resonanzsignale kann man auch die relativen Mengen der Substanzen in einem Gemisch ableiten. Nachdem ein Signal einer bestimmten Gruppe in einem Molekül und somit einer bestimmten Anzahl von Protonen zugeordnet wurde, können nach korrekter Zuordnung des Signals einer Gruppe im anderen Molekül aus den Integralen und den zugehörigen Protonenzahlen in den Summenformeln der Verbindungen die Anteile der verschiedenen Komponenten in der Mischung berechnet werden. Setzt man darüber hinaus einen inneren Standard bekannter Konzentration hinzu, können durch den Vergleich mit den Integralen des Standards auch die absoluten Konzentrationen der Gemischkomponenten bestimmt werden.

## 2.8 Dynamische Effekte

Gemäß den Zusammenhängen, die in den vorangegangenen Abschnitten erläutert wurden, sollte das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Methanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) ein Dublett der relativen Intensität 3 für die Methylprotonen ( $\text{CH}_3$ ), die mit dem einzelnen Hydroxylproton ( $\text{OH}$ ) koppeln, und ein Quartett der relativen Intensität 1 für das Hydroxylproton, das mit den drei Methylprotonen koppelt, enthalten. Wenn die Probe hochgradig rein und die Temperatur bei der Messung ausreichend niedrig ist, erhält man tatsächlich ein solches Spektrum von Methanol (► Abbildung 2.30, unten). Die Anwesenheit einer kleinen Menge einer sauren oder basischen Verunreinigung kann den intermolekularen Austausch der Hydroxylprotonen zwischen den Methanolmolekülen allerdings katalysieren, also beschleunigen. Wenn das Hydroxylproton durch irgendeinen Mechanismus vom Methanolmolekül getrennt wird, ist die Information über seinen Spinzustand für den Rest des Moleküls nicht mehr verfügbar. Damit trotzdem noch eine Kopplung im Spektrum beobachtet werden kann, muss die Reaktionsgeschwindigkeit des Austausches der Protonen merklich langsamer sein als die Größe der Kopplung in Hertz (Hz). Wenn die Austauschgeschwindigkeit größer ist als  $J$ , kann keine Kopplung zwischen dem Hydroxylproton und den Methylprotonen beobachtet werden. Bei höheren Temperaturen enthält das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Methanol deswegen nur zwei Singulets (siehe Abbildung 2.30, oben). Wird die Temperatur abgesenkt und/oder die Konzentration von sauren und/oder basischen Verunreinigungen verringert, sinkt auch die Geschwindigkeit des Austausches. Dabei erscheint die Kopplung so lange nicht im Spektrum, bis die Austauschgeschwindigkeit in einen ausreichend niedrigen Bereich gesunken ist. Dann bleiben die Hydroxylprotonen im Mittel jeweils lange genug mit einem Methanol-Sauerstoffatom verbunden, so dass die Information über ihren Spinzustand durch einen geeigneten Kopplungsmechanismus auf die Methylprotonen übertragen werden kann. Wie Abbildung 2.30 zeigt, kann der Übergang von einem *schnellen Austausch* ohne Kopplung (oben) zu einem *langsamen Austausch* mit Kopplung (unten) für Methanol in einem Temperaturintervall von  $80\text{ }^\circ\text{C}$  erreicht werden. In der Praxis kommen in den meisten Fällen kleine Mengen saurer oder basischer Verunreinigungen in der Probe vor, so dass Hydroxylprotonen normalerweise keine Kopplungen zu anderen Kernen zeigen. Die relative Intensität des Resonanzsignals des Hydroxylprotons beträgt trotzdem immer noch 1, da die Konzentrationen der sauren oder basischen Verunreinigungen, welche die Protonen in einer Gleichgewichtsreaktion zumindest teilweise von den Hydroxylgruppen übernehmen, in der Regel nur sehr klein sind. Im Verlauf des Übergangs von einem schnellen Austausch ohne jede Kopplung zu einem sehr langsamen Austausch mit voller Kopplung verändert sich die Form des Resonanzsignals kontinuierlich von einem scharfen Singulett über ein zunehmend verbreitertes

Singulett und ein Multiplett mit breiten Peaks zu einem Multiplett mit scharfen Peaks. Direkt an ein Stickstoffatom gebundene Protonen ( $\text{NH}$  oder  $\text{NH}_2$ ) zeigen ein ähnliches Verhalten.

Ein Prozess, durch den Kopplungen eliminiert werden, kann auch chemische Verschiebungen mitteln. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum einer Mischung aus Essigsäure und Benzoesäure kann zum Beispiel nur ein Resonanzsignal für die Carboxylprotonen ( $\text{CO}_2\text{H}$ ) beider Verbindungen enthalten. Die Carboxylprotonen werden so schnell zwischen den Molekülen der beiden Verbindungen ausgetauscht, dass das Spektrum nur noch ein gemittelttes Signal für alle Carboxylprotonen aufweist. Wenn als Lösungsmittel Wasser verwendet wird, ergeben austauschbare Protonen wie die OH-Protonen in Carbonsäuren oder Alkoholen keine separaten Signale. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Essigsäure ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ) in Wasser zeigt beispielsweise nur zwei statt drei Signale: Für die Protonen des Wassers und die Carboxylprotonen der Essigsäure erscheint nur ein einzelnes Resonanzsignal im Spektrum, dessen chemische Verschiebung dem gewichteten Mittel der chemischen Verschiebungen der beiden reinen Verbindungen entspricht. Könnte die Austauschgeschwindigkeit der Protonen zwischen der Essigsäure und den Wassermolekülen stark genug gesenkt werden, würde das Spektrum getrennte Signale für die Protonen zeigen.



**Abbildung 2.30:** Das 60-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Methanol bei  $+50\text{ }^\circ\text{C}$  (oben) und bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  (unten).