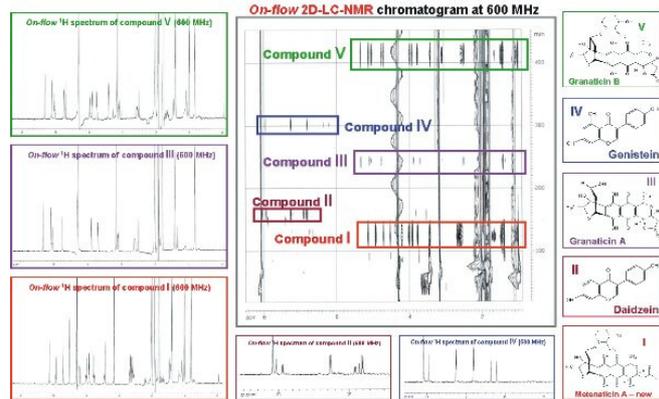
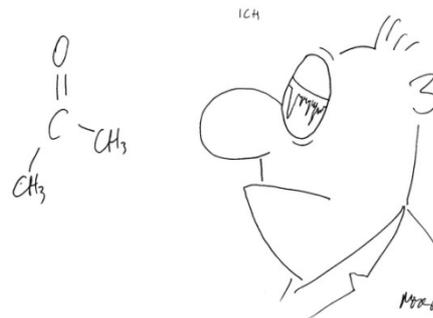
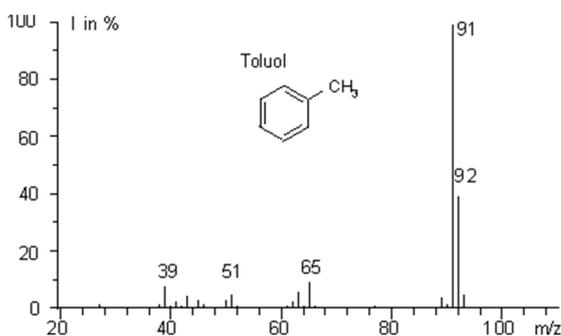
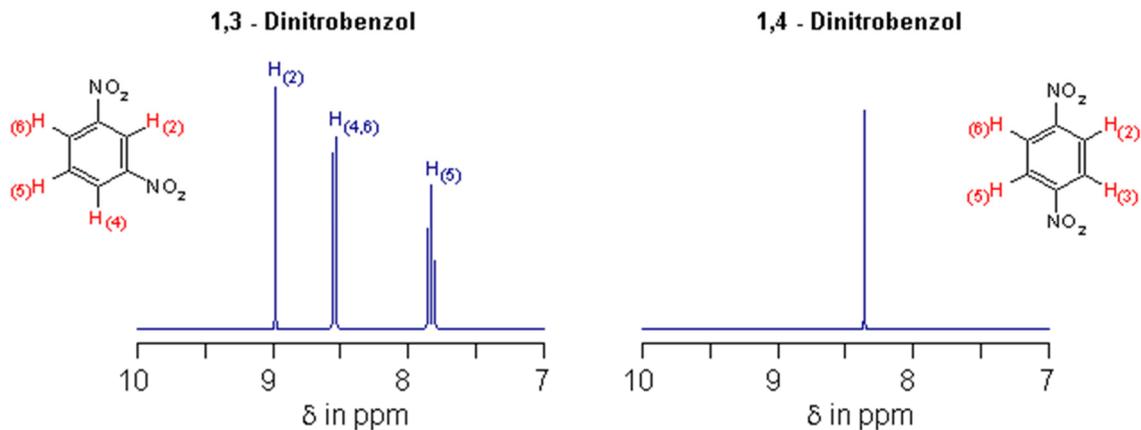


Strukturaufklärung: MS, IR, NMR¹

Das Lernziel dieser
Unterrichtseinheit beinhaltet
folgende Punkte:



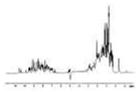
Wie kann aufgrund von physikalischen Daten (Spektren) auf die Struktur, das heisst die räumliche Verknüpfung der Atome geschlossen werden? Was ist ein MS, IR und NMR?



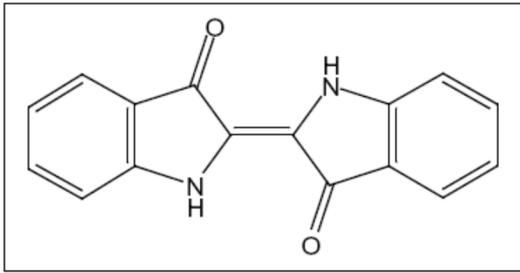
¹ Quellen: <http://www.chemgapedia.de>, <http://www.ksluzern.ch/fachschaften/chemie/homepage/>, http://www.oci.unizh.ch/edu/lectures/material/AC_BII/Kap18/kap18.html

Many thanks for the download. More documents and much more on www.rainer.ch

kind regards, Dr. R. Steiger



11 Moderne Strukturaufklärung



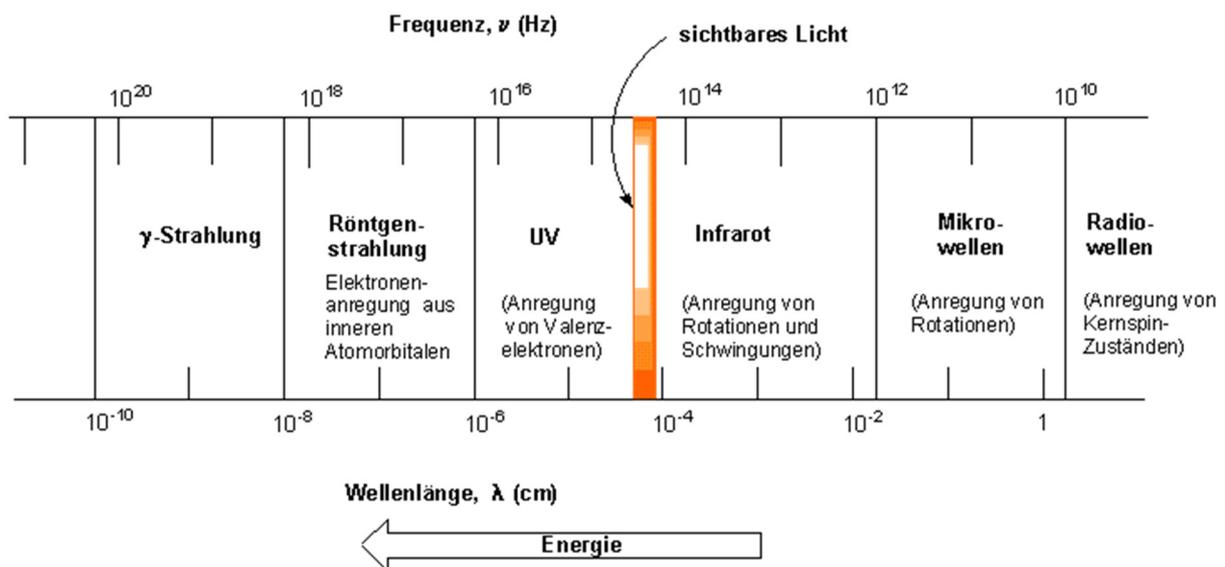
Früher gehörte das „Herausfinden“ der Struktur eines organischen Stoffes häufig zum Lebenswerk eines Chemikers. So arbeitete zum Beispiel Adolf von Baeyer 20 Jahre lang an der Aufklärung der Struktur von Indigo, einem ziemlich einfachen Stoff - und dabei war Baeyer ein hervorragender Chemiker.

Der klassische Weg zur Struktur einer Substanz bestand aus mehreren Schritten:

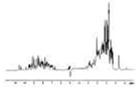
Stoffgemisch: Trennmethode → Reinsubstanz (z.B. Indigo)
Quantitative Analyse → Verhältnisformel ($C_{16}H_{10}N_2O_2$ oder C_8H_5NO oder $C_{32}H_{20}N_4O_4$ etc.)
Bestimmung der molaren Masse → Summenformel ($C_{16}H_{10}N_2O_2$)
Charakteristische Reaktionen → Stoffklassen (Aromat, Keton, Amin)
Abbaureaktionen → Identifizierung von Bruchstücken → Strukturvorschlag
Totalsynthese → Bestätigung des Strukturvorschlages

Während früher fast nur chemische Methoden zur Strukturaufklärung beigezogen wurden, sind es heute physikalische. Durch Hintereinanderschalten verschiedener solcher Methoden sind enorme Zeitersparnisse möglich. Heute würde Baeyer die Aufklärung der Indigostruktur nur noch wenige Stunden kosten.

Die physikalischen Methoden beinhalten alle die gleiche Idee: Durch Abgabe von Energie an das Molekül wird es ‚gestört‘ in seinem bevorzugten Zustand: es wird **angeregt**. Nach einer gewissen Zeit kehrt das Molekül wieder in seinen bevorzugten Zustand (**Grundzustand**) zurück und gibt dabei einen bestimmten Energiebetrag ab. Diese abgegebene Energie kann gemessen werden.



Je nach zugefügter Energie wird das Molekül dazu veranlasst, sich verschieden zu verhalten: wenig Energie reicht z.B. nur dazu aus, das Molekül in eine Rotation zu versetzen, sehr viel Energie kann das Molekül sogar zerstören. All diese aufgewendeten Energien geben einen Hinweis auf die Struktur des Moleküls.



Analytische Konzentrationsangaben

Die Mengen der Analyten werden in der chemischen Analytik meist als Konzentrationen angegeben. Das bedeutet, eine bestimmte Masse oder Molanzahl wird auf ein Volumen oder eine Masse von umgebender Matrix bezogen, z.B. Mol pro Liter (mol L^{-1}) oder Gramm pro Kilogramm (g kg^{-1}).

Bei Proben, in denen die gesuchten Stoffe nur im Spurenbereich vorkommen, findet man häufig Konzentrationsangaben wie ppm. Dahinter verbergen sich folgende Konzentrationen:

Abkürzung	Einheit	absolut	Konzentration	Konzentration [g/kg]	Beispiel
1%	Prozent	1:100	0,01kg/kg	10	Alkohol in Getränken
1‰	Promille	1:1000	1g/kg	1	Alkohol im Blut
1ppm	parts per million	1:10 ⁶	1mg/kg	10 ⁻³	Nitrat im Trinkwasser
1ppb	parts per billion	1:10 ⁹	1µg/kg	10 ⁻⁶	Schwermetalle in Trinkwasser
1ppt	parts per trillion	1:10 ¹²	1ng/kg	10 ⁻⁹	PAK (Polycycl. Aromaten) in Trinkwasser
1ppq	parts per quadrillion	1:10 ¹⁵	1pg/kg	10 ⁻¹²	Dioxine in Muttermilch

Anschaulicher:

Die Nadel im Heuhaufen

Annahme, dass der Stecknadelkopf eine Fläche von 1mm^2 aufweist. Dann wären folgende Größen analog:



11.1 Die organische Elementaranalyse

Elementaranalyse:

Die Elementaranalyse erschliesst, in welchen Anteilen Elemente wie Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Phosphor in organischen Verbindungen enthalten sind.

Die meisten organischen Moleküle bestehen aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff und weisen als Verbindung eine Molekülformel gemäss $C_wH_xO_yN_z$, beispielsweise TNT: $C_7H_5O_6N_3$.

Zur CHN-Analyse verbrennt man eine genau abgewogene Menge Substanz im Sauerstoffstrom. Dabei geht Kohlenstoff in Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff in Wasser, der Stickstoffanteil in N_2 über. Bei der Verbrennung im Sauerstoffüberschuss ($a \gg b$) läuft also formal folgende Bruttoreaktion ab:



Beispiele:

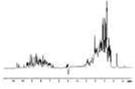
Eine Substanz, die nur C, H, N und O enthält, ergibt bei der Elementaranalyse folgende Werte:

	C	H	N	O
Gehalt	49.4 %	9.8 %	19.1 %	21.7 %
:Atomgewicht	:12.011	:1.0079	:14.0067	:15.9994
	4.11	9.72	1.36	1.36
:1.36	3.02	7.14	1.00	1.00
Gerundet	3	7	1	1

Die Substanz weist also die Verhältnisformel $C_3H_7N_1O_1$ auf, oder kürzer C_3H_7NO . Die Elementaranalyse kann folgende Verhältnisformel nicht ausschliessen: $C_6H_{14}N_2O_2$, $C_9H_{21}N_3O_3$ oder allgemeiner: $(C_3H_7NO)_k$ wobei $k=1,2,3 \dots$

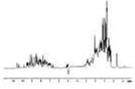
Aufgabe: Die qualitative Analyse einer Substanz ergibt, dass sie die Elemente C, H und Cl enthält. Die quantitative Analyse ergibt 24.27% C und 4.07% H.

Wie lautet die Verhältnisformel der Substanz?

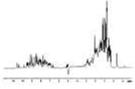


Beispiel: Die Verbrennung von 3,525 mg Ethanol lieferte 6,750 mg Kohlenstoffdioxid und 4,112 mg Wasser. Wie lautet die Verhältnisformel von Ethanol? Ethanol enthält die Elemente C, H und O

Hinweis: die Anzahl Mol C in der Substanz Ethanol muss gleich der Anzahl Mol C in Kohlendioxid sein!



Aufgabe: Bei der vollständigen Verbrennung von 0,8526 g einer unbekannt organischen Substanz wurden 1,0005 g CO_2 , 0,5116 g H_2O und 139 ml N_2 ($p = 103 \text{ kPa}$, $T = 30^\circ\text{C}$) gebildet. Wie lautet die Verhältnisformel der Substanz?



Aufgabe aus Forum ‚tomchemie‘ (<http://www.tomchemie.de/wbb2/thread.php?threadid=1417>)

Hallo, bin neu hier und möchte gleich mal diese für mich schwierige Aufgabe hier posten:

1. Eine Substanz besteht aus Kohlenstoff und Wasserstoff.
2. Bei der vollständigen Verbrennung von 1,75g der Verbindung erhält man 5,5g Kohlendioxid und 2,25g Wasser.
3. Die bei RT flüssige Substanz wird mit 50°C erhitzt.(1000hPa). 0,25g der Substanz werden dann ein Volumen von 96 ml annehmen.
4. Die Substanz reagiert negativ auf die Baeyersche Probe.

Frage: Um welche Substanz handelt es sich?

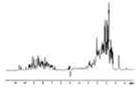
Danke

Hinweis zu 4: Nachweismöglichkeit um zu testen, ob in der Verbindung Doppelbindungen vorkommen.

Einheiten $R = 8,134 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$

$1 \text{ Joule} = 1 \text{ Nm}$

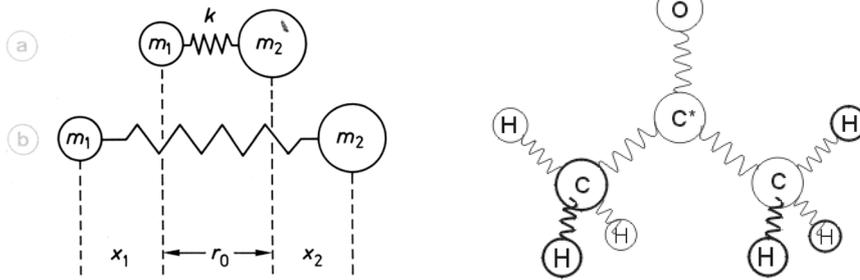
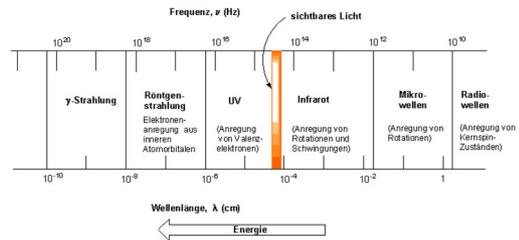
$\text{Pa} = \text{N/m}^2$



11.2 Infrarot-Spektroskopie (IR)

Bestrahlt man eine Probe mit Wellen aus dem IR-Bereich, so liegen wir im Energiebereich um **Schwingungen der Bindungslängen und Bindungswinkel** anzuregen.

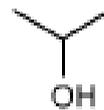
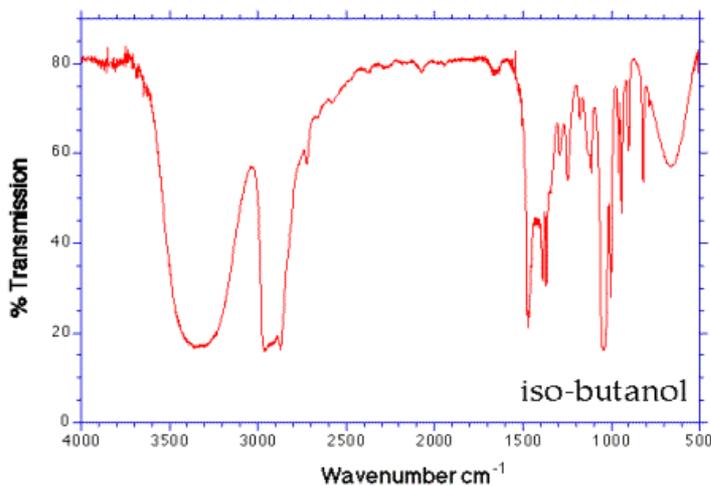
Eine Bindung zwischen zwei Atomen lässt sich vereinfacht mit folgendem mechanischen Modell erläutern:

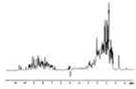


Die Schwingungsfrequenz lässt sich berechnen (Federgesetz von Hook):

11.2.1 Wie sieht nun ein IR-Spektrum aus?

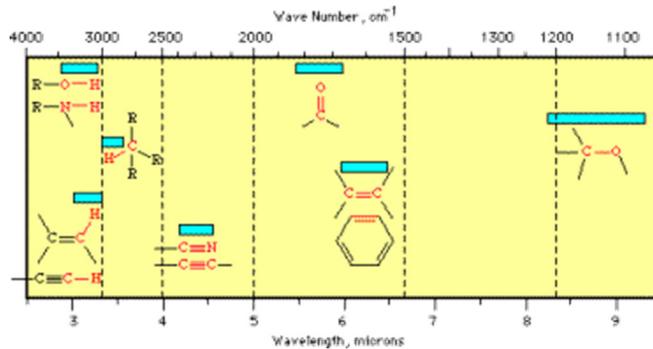
Im IR-Spektrum wird meist die **Wellenzahl** als **Abszisse** und die **Transmission (% Durchlässigkeit)** als **Ordinate** angegeben. Die maximale Durchlässigkeit (keine Absorption) ist im IR-Spektrum oben. Absorptionen zeigen sich durch negative **Peaks**:



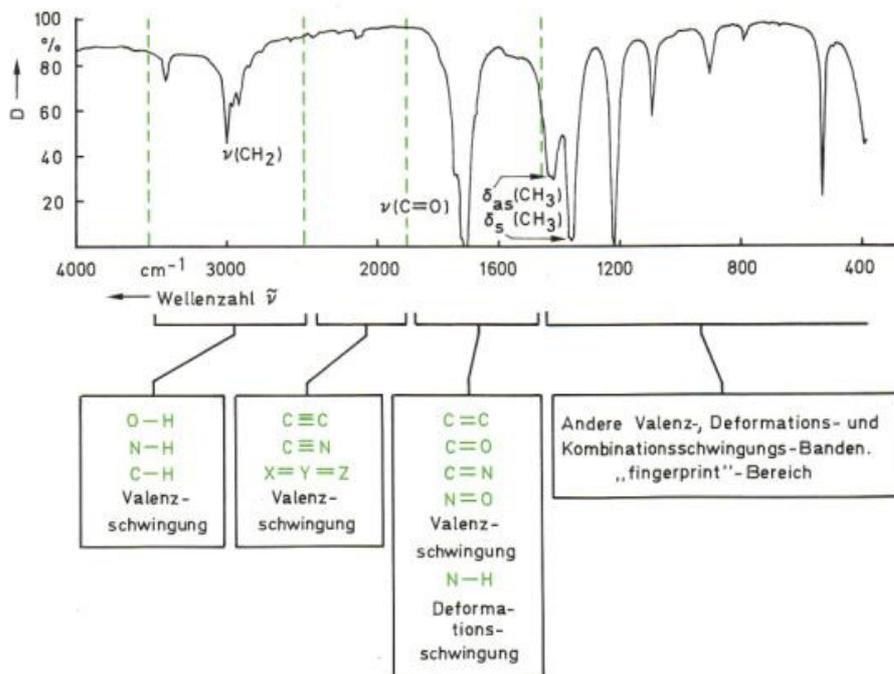
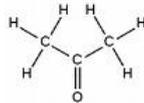


11.2.2 Strukturaufklärung.

Diverse Bereiche im IR-Spektrum sind charakteristisch für bestimmte Molekülgruppen und funktionelle Gruppen:



Beispiel Aceton:



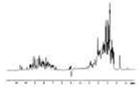
2

Zur Erinnerung:

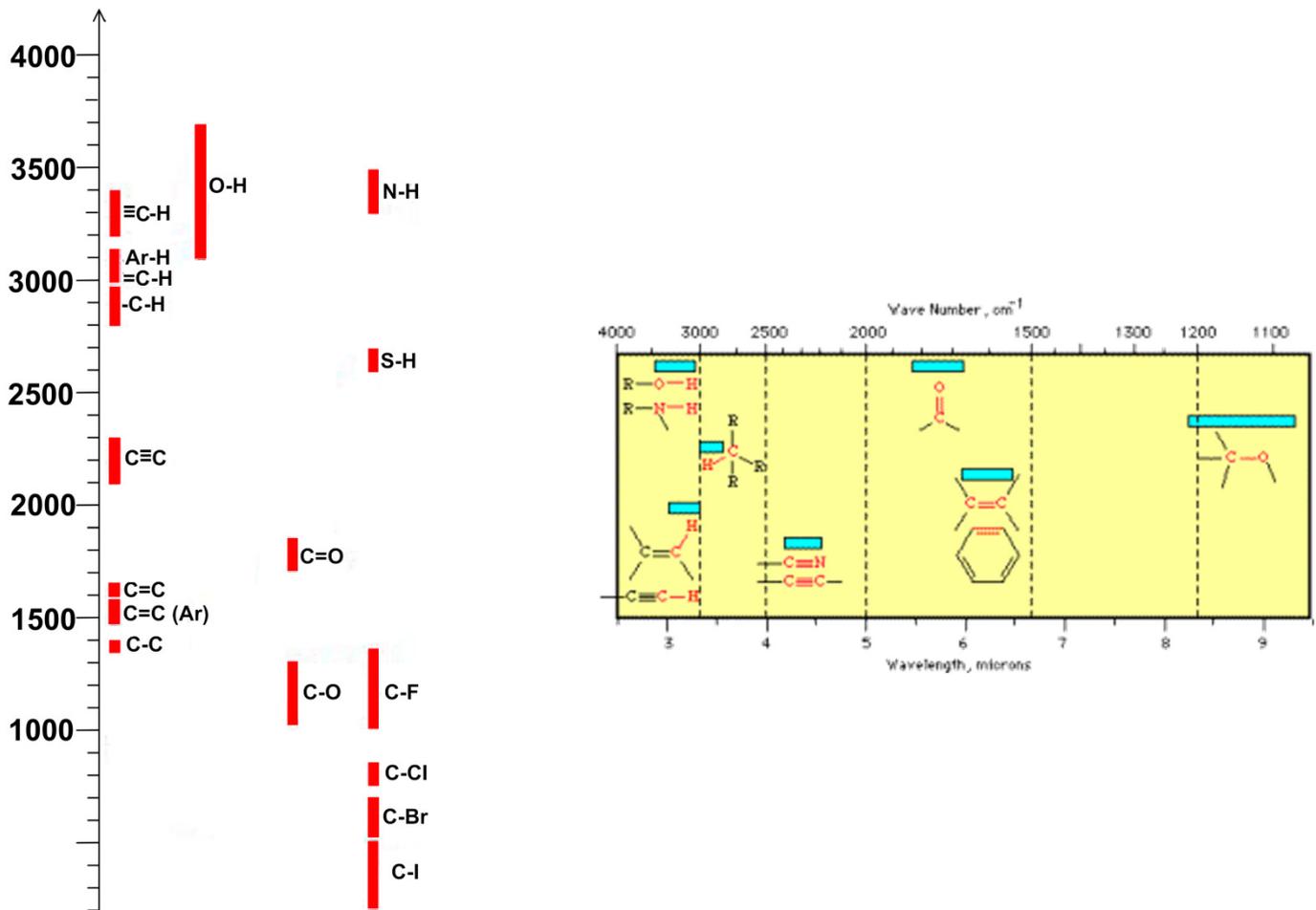
Veränderungen der Bindungslängen: **Streckschwingung** oder auch **Valenzschwingungen** genannt

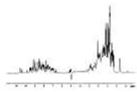
Veränderungen der Bindungswinkel: **Deformationsschwingungen**

Die Auswertung des ‚fingerprint‘-Bereiches ist Stoff an der Uni / ETH. Wichtig ist somit für die Strukturaufklärung der Bereich von ca. 1500 - 4000 cm⁻¹.



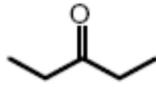
11.2.3 Übersicht charakteristischer IR-Absorptionen



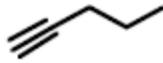


11.2.4 Übungen³ und Beispiele:

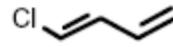
Welcher der folgenden Verbindungen entspricht dem unten abgebildeten IR-Spektrum?



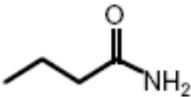
3-Pentanon



1-Pentin



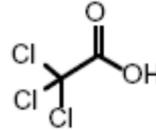
1-Chlor-trans-1,3-Butadien



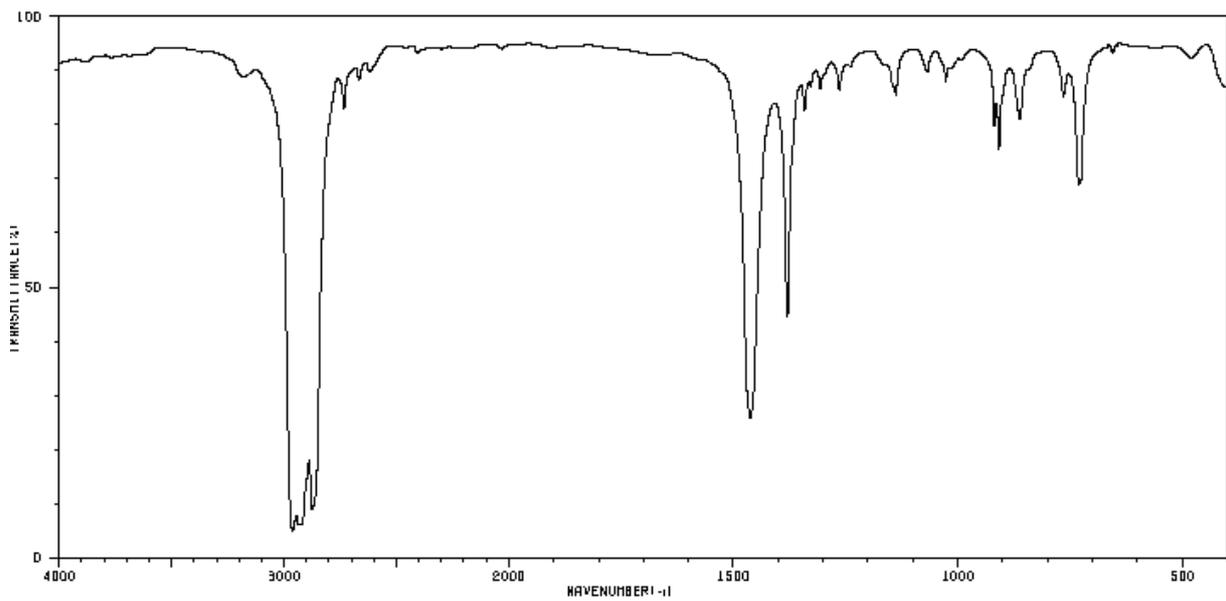
Butansäureamid



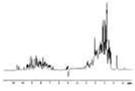
Pentan



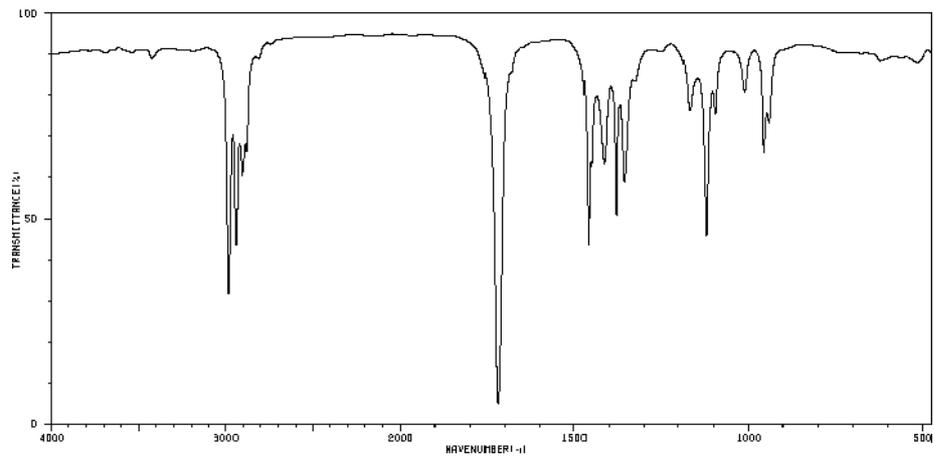
Trichlorethansäure



³ Spektrum from http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/cgi-bin/direct_frame_top.cgi?lang=eng

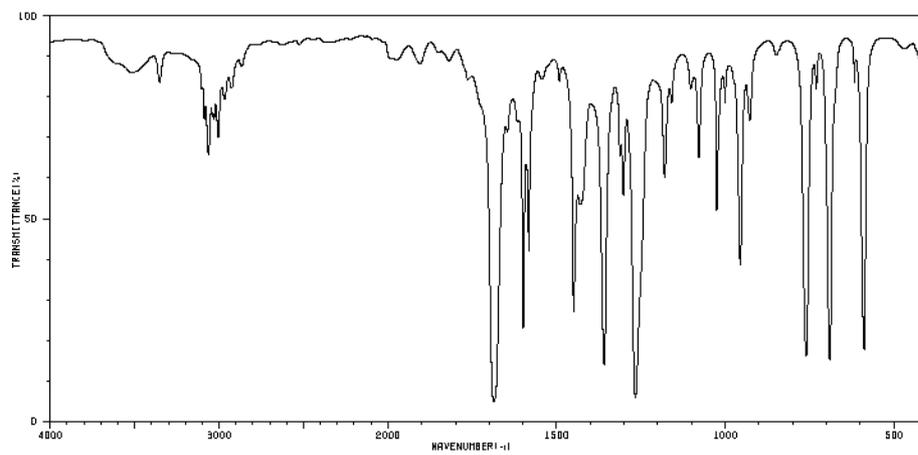


Beispiel 1: Summenformel: $C_5H_{10}O$

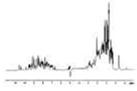


Interpretation:

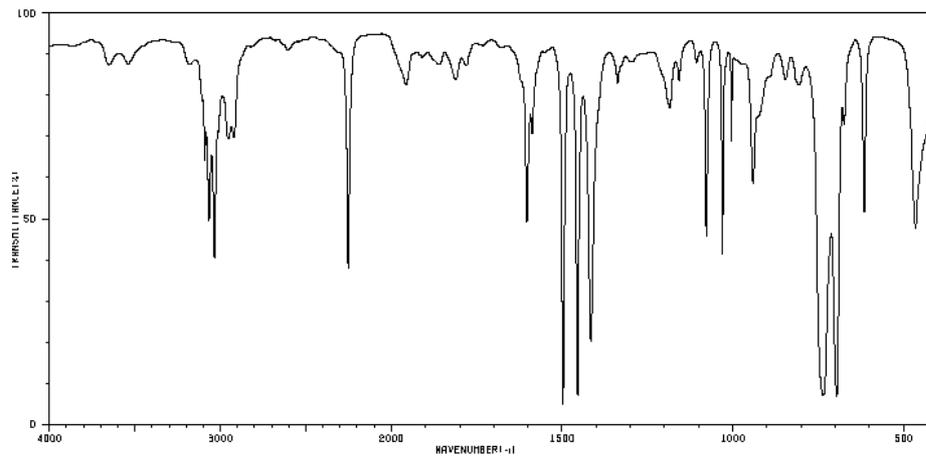
Beispiel 2: Summenformel: C_8H_8O



Interpretation:

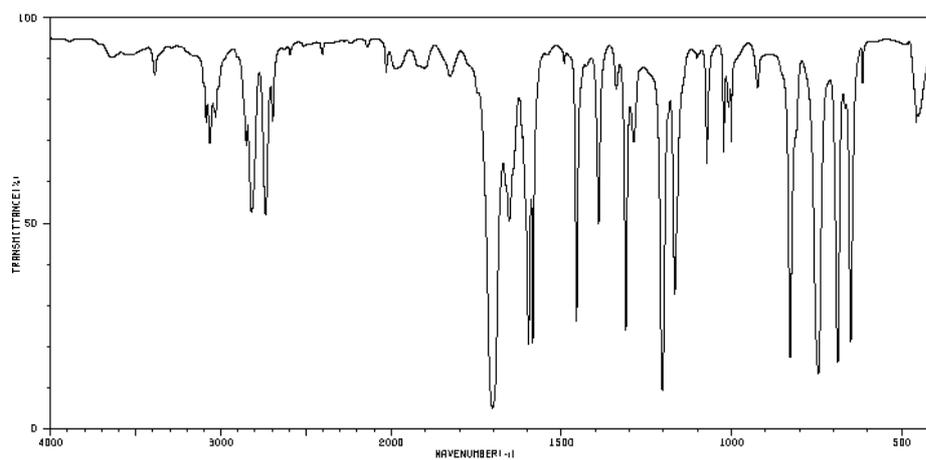


Beispiel 3: C_8H_7N

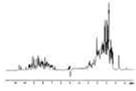


Interpretation:

Beispiel 4: Summenformel: C_7H_6O



Interpretation:

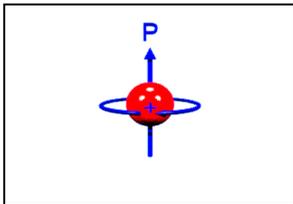
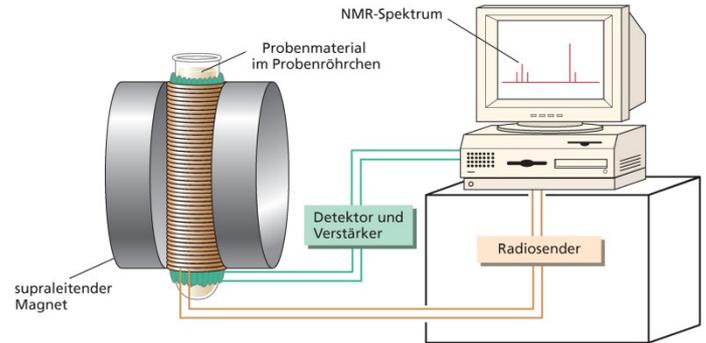


11.3 Kernresonanzspektroskopie oder NMR-Spektroskopie

Der Name NMR-Spektroskopie leitet sich ab von der englischen Bezeichnung nuclear magnetic resonance (magnetische Kernresonanz). Bei der ^1H -NMR-Spektroskopie wird die Absorption von Radiowellen durch

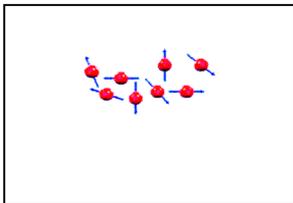


Wasserstoffverbindungen untersucht, die sich in einem starken homogenen Magnetfeld befinden. Daneben gibt es NMR-Arten, die sich auf ^{31}P oder ^{13}C spezialisieren. Aus Kernresonanzspektren kann heute am meisten Information von allen Spektroskopiearten herausgeholt werden.



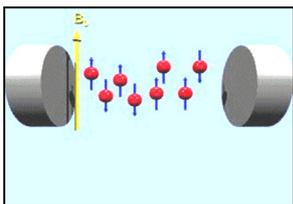
Der NMR-Effekt basiert auf magnetischen Eigenschaften von **Atomkernen**. Viele Atomkerne besitzen einen Eigendrehimpuls P , auch Kernspin genannt, der dem Kern besondere magnetische Eigenschaften verleiht. Vereinfacht betrachtet verhalten sich solche Kerne wie kleine Magnete.

Auch die Elemente Wasserstoff und Kohlenstoff, aus denen zum grössten Teil die Verbindungen der belebten Natur bestehen, besitzen mit den Isotopen ^1H und ^{13}C magnetisch aktive Kerne. Entsprechend können solche Verbindungen mit Hilfe dieser Methode besonders gut analysiert werden.



Die Spins der **Atomkerne** können sich beliebig im Raum ausrichten.

Dies ändert sich jedoch, wenn man die Kerne in ein statisches, homogenes Magnetfeld (B_0) bringt. Wie bei zwei Magneten, die man einander annähert, wird die beliebige Ausrichtung im Raum aufgehoben, und es gibt für die Kernspins nur bestimmte Einstellungsmöglichkeiten relativ zum äusseren Magnetfeld.

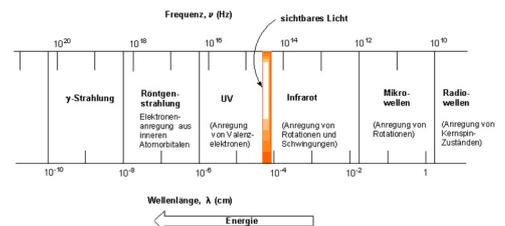


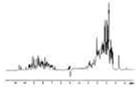
Beispiel: bei Kernen wie z.B. ^1H) gibt es zwei Ausrichtungsmöglichkeiten:

... zum äusseren Magnetfeld.

Zwischen diesen Einstellungen lässt sich durch Energiezufuhr in Form von elektromagnetischer Strahlung geeigneter Wellenlänge hin- und herschalten. Dieser Prozess wird als Anregung bezeichnet. Die benötigte Strahlungsenergie ist abhängig von

Die zur Änderung der Ausrichtung der Spins notwendige Strahlung ist relativ energiearm und liegt im Bereich der Radiowellen (s. elektromagnetisches Spektrum).





11.3.1 Exkurs: NMR und Nobelpreise

Felix Bloch (links, 1905-1982) und Edward Mills Purcell (rechts, 1912-1997), Nobelpreis für Physik 1952: nahmen die ersten NMR-Spektren in kondensierter Phase auf (in H₂O bzw. Paraffin)

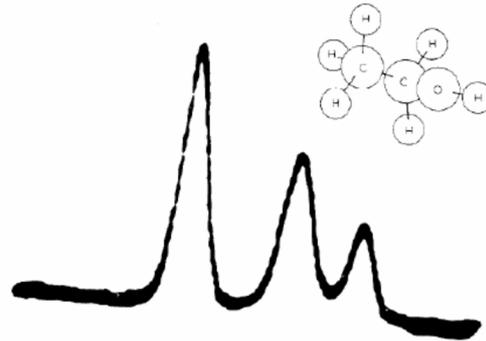


Fig. 6. The proton resonance in ethyl alcohol, observed with high resolution. The three lines arise from the CH₃ hydrogens, from the CH₂ hydrogens, and from the OH hydrogen, respectively.

Bloch: erstes ¹H-Spektrum von Wasser (mit MnSO₄, links); Purcell: "hochaufgelöstes 1H-Spektrum von Ethanol" (rechts)

Richard R. Ernst (geb. 1933), Nobelpreis für Chemie 1991: Fourier-Transformations-NMR, zweidimensionale Techniken

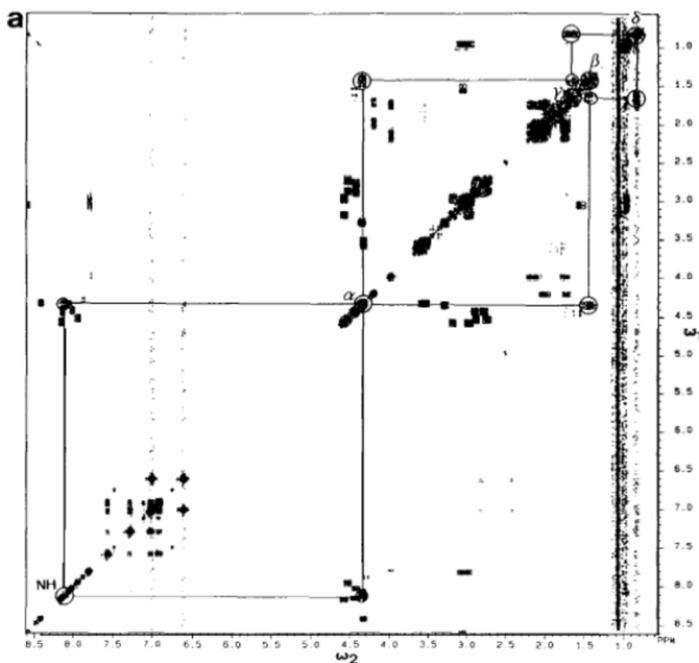
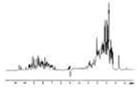
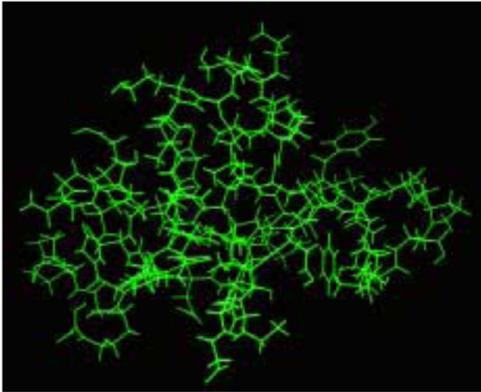


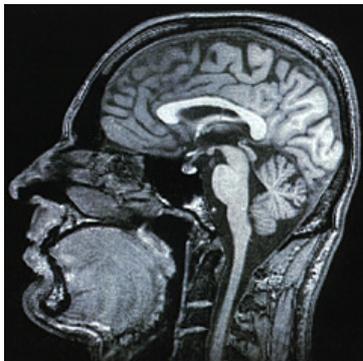
Figure 14. 300 MHz correlation spectra of the nonapeptide buserilin dissolved in dimethyl sulfoxide. Phase-sensitive plots with equal representation of positive and negative contours are shown. The resonance connectivities are indicated for leucine (79). (a) Double quantum-filtered



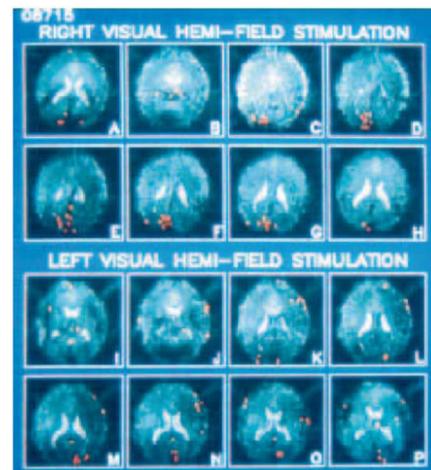
Kurt Wüthrich (geb. 1938), Nobelpreis für Chemie 2002:
Anwendung der NMR-Spektroskopie zur Strukturbestimmung in Lösung von biologischen Makromolekülen (erste NMR-Struktur eines Proteins)

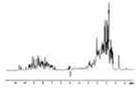


**Paul C. Lauterbur (links, geb. 1929),
Sir Peter Mansfield (rechts, geb. 1933),
Nobelpreis für Medizin 2003:**
bildgebende NMR-Verfahren (MRI, *magnetic resonance imaging*), Kernspintomographie

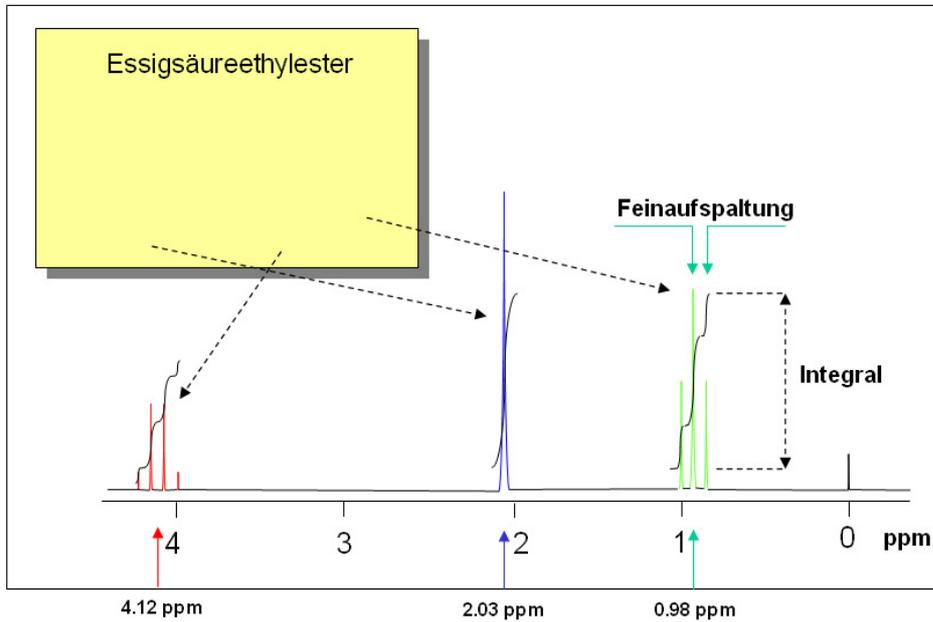


fMRI (functional MRI) - Nobelpreis steht noch aus ... :
Aktive Hirnbereiche verbrauchen mehr Sauerstoff; Sauerstoff verändert die magnetischen Eigenschaften des Gewebes. In der Kernspintomographie können deswegen aktive Gehirnregionen erkannt werden („Gedanken lesen“)





11.3.2 Das ^1H -NMR-Spektrum



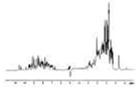
Das NMR-Spektrum liefert Informationen über:

Anzahl chemisch verschiedener Kerne einer Kernsorte

chemische Umgebung bzw. Bindungssituation durch chemische Verschiebung, der Lage der Resonanzen auf der ppm-Skala

Anzahl der Protonen in der Nachbarschaft über die Signalstruktur bzw. Feinaufspaltung des Signals durch Kopplungen

relatives Verhältnis der Protonen zueinander über das Integral (Fläche unter der Kurve) des Signals



11.3.3 Anzahl NMR-Signale

Rein gefühlsmässig ist diese Frage sehr einfach zu beantworten: haben zwei Kerne die gleiche chemische Umgebung (Symmetrie), so werden sie auch die gleiche chemische Verschiebung aufweisen, d.h. am gleichen Ort im Spektrum absorbieren. Man nennt solche Kerne äquivalent.

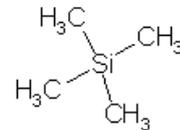
Oder anders formuliert:

Chemisch nicht-äquivalente Kerne haben eine unterschiedliche elektronische Umgebung, z.B. die C-Kerne in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. An den beiden C-Kernen wirkt ein unterschiedliches Magnetfeld (B_{eff}), somit haben beide C-Kerne eine unterschiedliche Resonanzfrequenz ν_i und ergeben letztendlich im Spektrum zwei getrennte Signale.

Chemisch äquivalente Kerne

Chemisch äquivalente Kerne, d.h. Kerne mit der gleichen elektronischen Umgebung, ergeben im NMR-Spektrum nur ein Signal.

Beispiel: Tetramethylsilan (TMS)



Im Tetramethylsilan haben alle Protonen und alle C-Atome die gleiche elektronische Umgebung. Somit erscheint sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -Spektrum jeweils nur ein Signal. Dass es im ^{29}Si -Spektrum ebenfalls nur ein Signal gibt, ist selbstverständlich, da nur ein Si-Atom im Molekül vorkommt.

^1H -Spektrum: 1 Signal

^{13}C -Spektrum: 1 Signal

^{29}Si -Spektrum: 1 Signal

Chemisch nicht-äquivalente Kerne

Chemisch nicht-äquivalente Kerne, d.h. Kerne mit einer unterschiedlichen elektronischen Umgebung, ergeben im NMR-Spektrum getrennte Signale.



Betrachtet man die Protonen der CH_3 - (links), CH_3 - (rechts) und CH_2 -Gruppe zueinander, so sind diese nicht-äquivalent, da deren elektronische Umgebung verschieden ist. Zum Beispiel haben die Protonen der CH_3 -Gruppe (links) eine $\text{S}(\text{O})\text{CH}_2$ -Gruppe in der Nachbarschaft, wogegen an die CH_3 -Gruppe (rechts) eine SCH_2 -Gruppe grenzt.

Betrachtet man nun die Protonen der drei Gruppen in sich, so sind diese chemische äquivalent, z.B. die 3 Protonen der CH_3 -Gruppe (links).

Deshalb gibt es im ^1H -Spektrum drei Signale: eins für die CH_3 -Gruppe (links), eins für die CH_3 -Gruppe (rechts) und eins für die CH_2 -Gruppe.

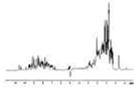
Analoge Betrachtungen gelten für die C-, O- und S-Spektren.

^{13}C -Spektrum: 3 Signale

^{17}O -Spektrum: 1 Signal

^{33}S -Spektrum: 2 Signale

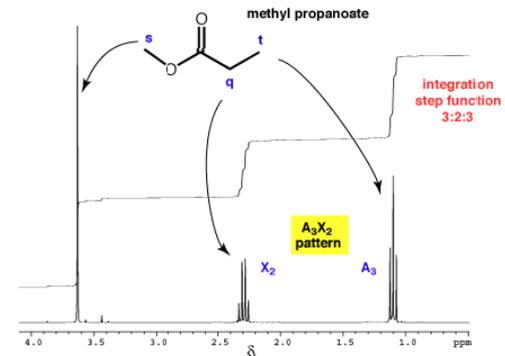
Bei den folgenden Molekülen erwarten wir so viele Signale, wie angegeben (Angabe für C):	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Br}$ a b 2 Signale	$\text{CH}_3\text{-CHBr-CH}_3$ a b a 2 Signale	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{Br}$ a b c 3 Signale
--	---	--	--



11.3.4 Die Fläche der Absorptionsbanden (Integral)

Die Fläche eines Peaks entspricht der Menge der Wasserstoffatome, die die gleiche Verschiebung haben. Elektronisch wird diese Fläche durch Integration bestimmt und mit einem Schreiber in das Spektrum hinein gezeichnet. Je höher diese Kurve ist, umso mehr Protonen enthält die Fläche.

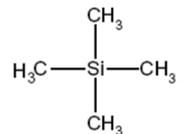
Als Beispiel folgendes Spektrum von Methylpropylester



11.3.5 Chemische Verschiebung

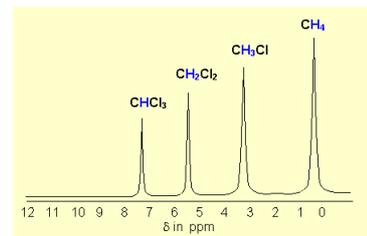
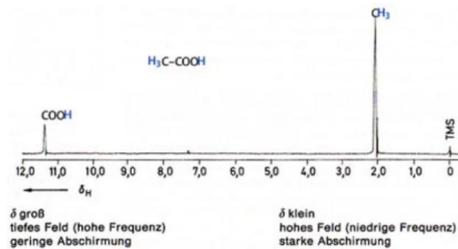
Das Absorptionsverhalten ist von der Elektronendichte und damit auch vom Bindungspartner des H-Atoms abhängig. Dieser als **chemische Verschiebung** bezeichnete Effekt macht die NMR-Spektroskopie natürlich für die Chemie interessant, denn **H-Atome mit unterschiedlicher chemischer Umgebung geben sich im NMR-Spektrum durch verschiedene Signale zu erkennen.**

Chemische Verschiebungen δ ('Delta') werden relativ zu Tetramethylsilan ((CH₃)₄Si, TMS) als Vergleichssubstanz gemessen. Aufgrund der geringen Elektronegativität des Siliciums ist die Abschirmung der Protonen im TMS grösser als in den meisten organischen Verbindungen.



Je kleiner die Abschirmung umso grösser ist die chemische Verschiebung δ oder sehr salopp: Je nackter umso weiter links, desto grösser die Verschiebung δ .

Beispiele einiger ¹H chemische Verschiebungen:



Elektronenziehende Gruppen verringern die Abschirmung:

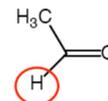
CH₃F δ =4.27 ppm

CHF₃ δ =6.49 ppm

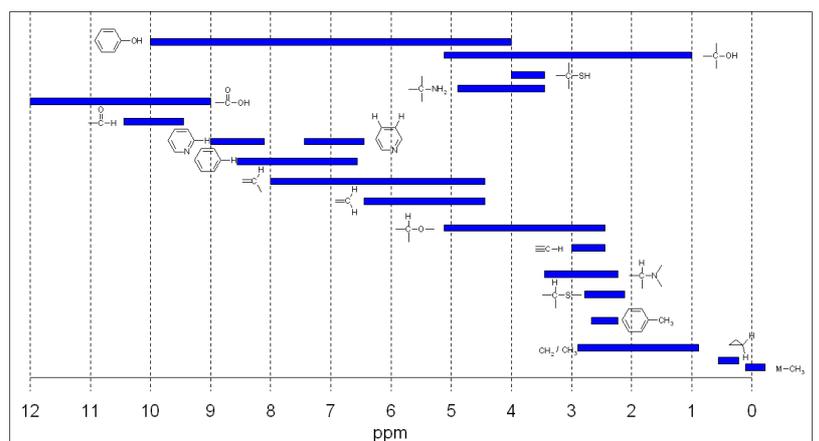
CH₃Cl δ =3.06 ppm

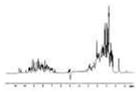
C \equiv C und insbesondere C=O führen zu starker Entschirmung:

H δ =9.80 ppm



¹H-Chemische Verschiebungen von organischen Verbindungen (Hinweis: es sind jeweils die H-Atome gemeint, welche 'ausgeschrieben' sind).





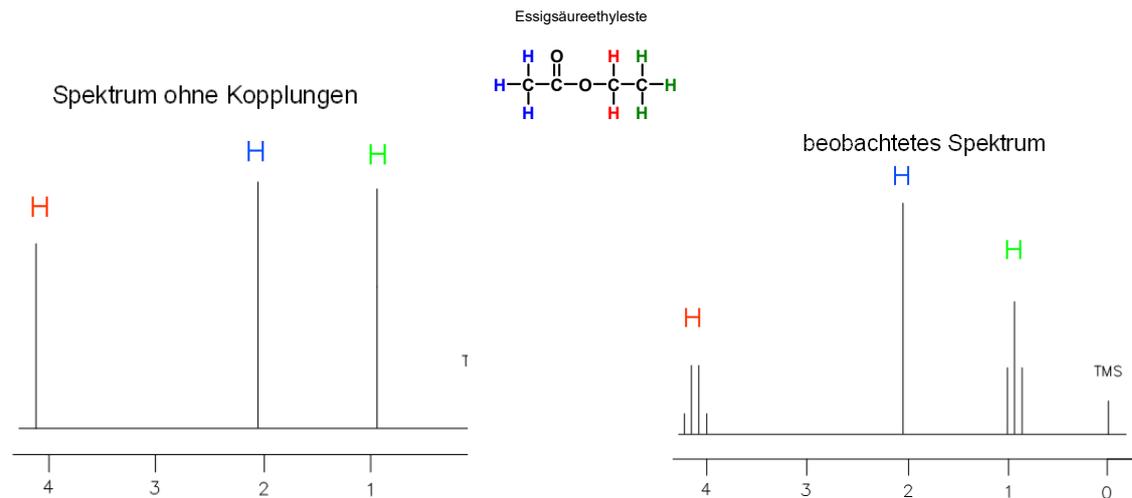
11.3.6 Kopplungen

NMR-aktive Nachbarkerne, insbesondere Kerne mit einem Spin von $I=1/2$, bewirken über magnetische Kopplungen eine Feinaufspaltung der Resonanz, da das Eigenmagnetfeld der Nachbarkerne das Magnetfeld am Kernort und damit die Lage der Resonanz der gerade beobachteten Kernsorte beeinflusst.

Farbkodierung: blau (CH_3) links von COO , grün rechts (CH_3) und rot mittlere (CH_2)
Somit: rote Kerne beeinflussen grüne Kerne, grüne Kerne beeinflussen rote Kerne, blaue Kerne werden nicht beeinflusst, da sich in **direkter** Nachbarschaft keine Protonen befinden.

Relative Peak Areas for Multiple Peaks

			1		
		1	2	1	
	1	3	3	1	
1	4	6	4	1	
1	5	10	10	5	1



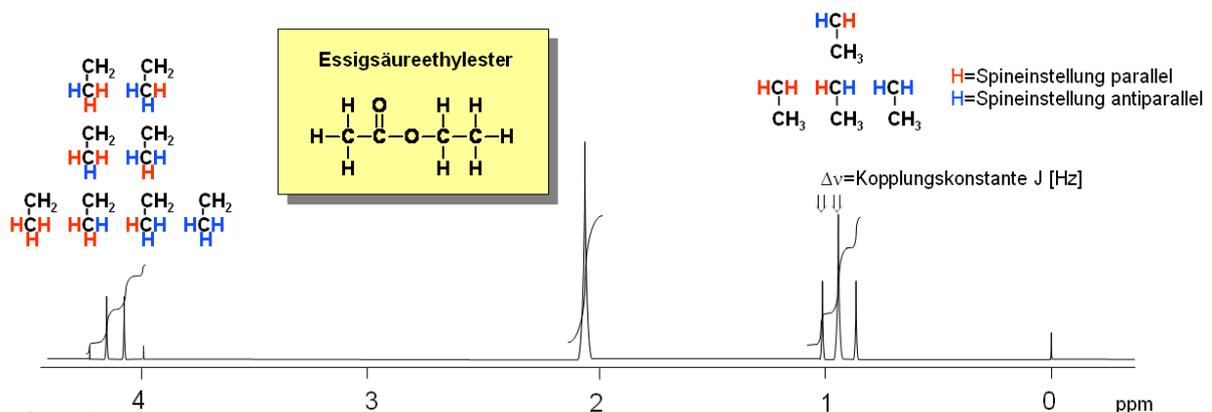
Kopplungen

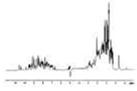
Die Spins der Protonen in der Nachbarschaft einer beobachteten Protonensorte können sich entweder parallel oder antiparallel relativ zum äusseren Magnetfeld einstellen. Daraus resultierenden Einstellungsmöglichkeiten ergeben aus der Statistik.

Beispiel: CH_2 -Gruppe (Signal bei 4.12 ppm); für die Einstellung der Protonen in der Nachbar- CH_3 -Gruppe ergeben sich folgende Einstellungszustände

- alle drei Protonen sind antiparallel ausgerichtet: 1 Möglichkeit
- zwei Protonen sind antiparallel und ein Proton ist parallel ausgerichtet: 3 Möglichkeiten
- ein Proton ist antiparallel und zwei Protonen sind parallel ausgerichtet: 3 Möglichkeiten
- alle drei Protonen sind parallel ausgerichtet: 1 Möglichkeit

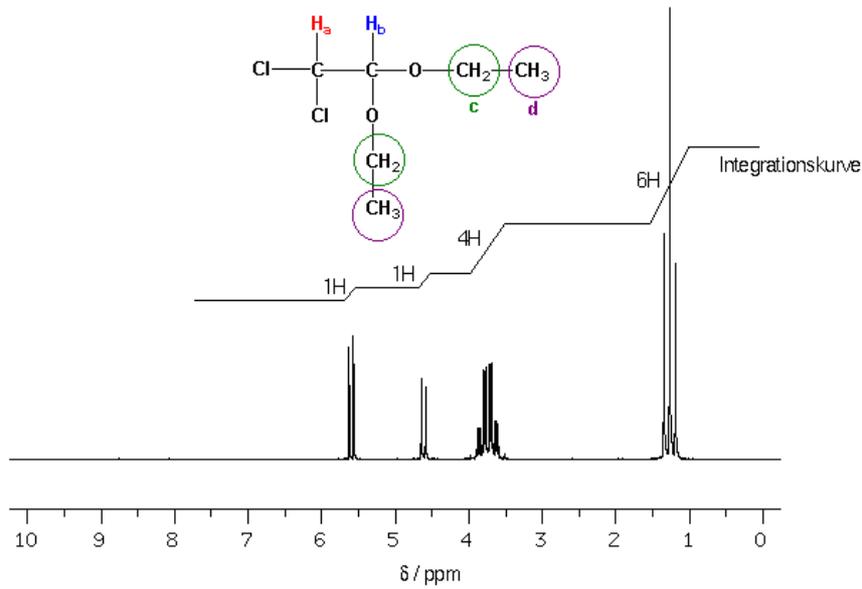
Die Grösse der Feinaufspaltung (Abstand zwischen den einzelnen Linien in Hz) wird als Kopplungskonstante J bezeichnet.



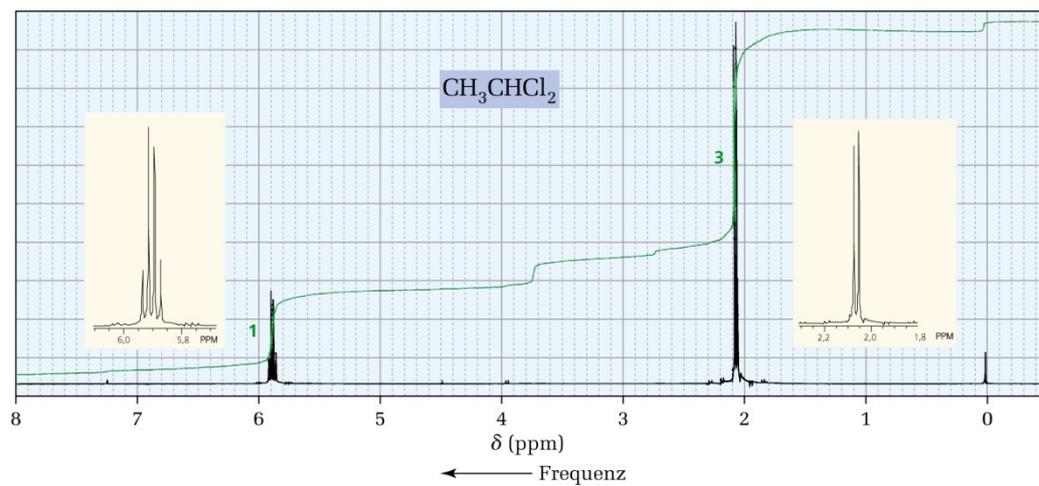


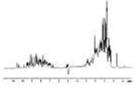
Übungen

Übung: Betrachte folgendes Beispiel und weise die Peaks den Atomen H_a, H_b resp. c) und d) zu.

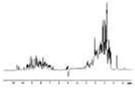


Weitere Aufgabe: verstehe folgendes Spektrum

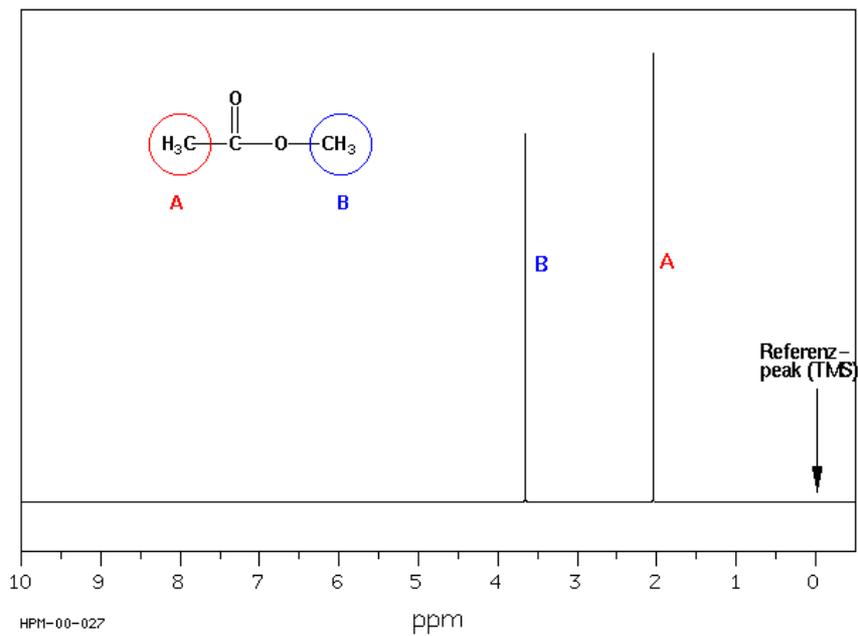
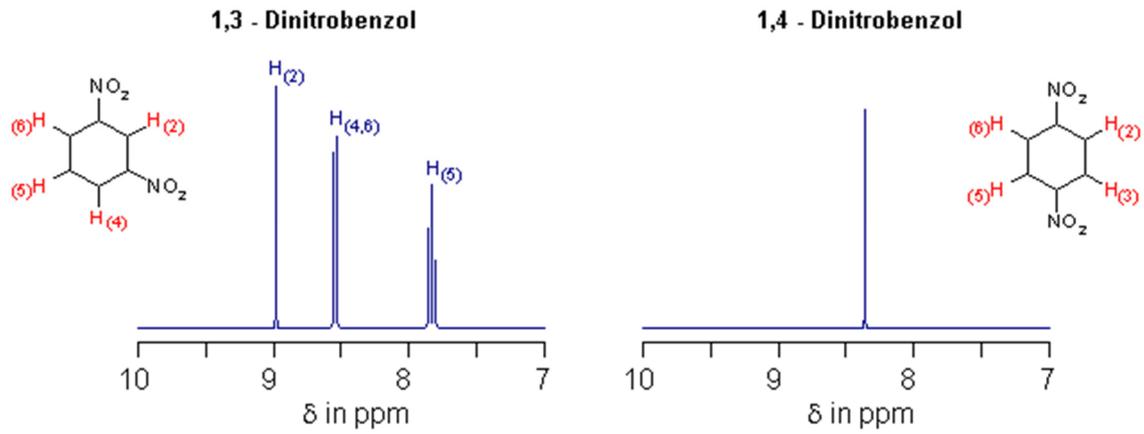


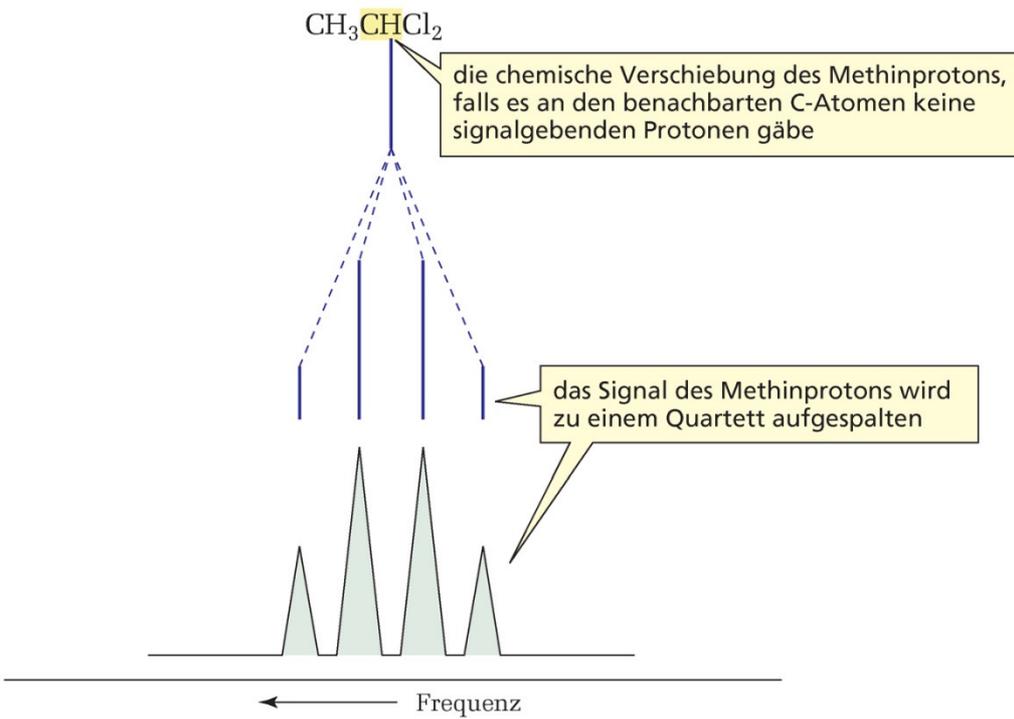
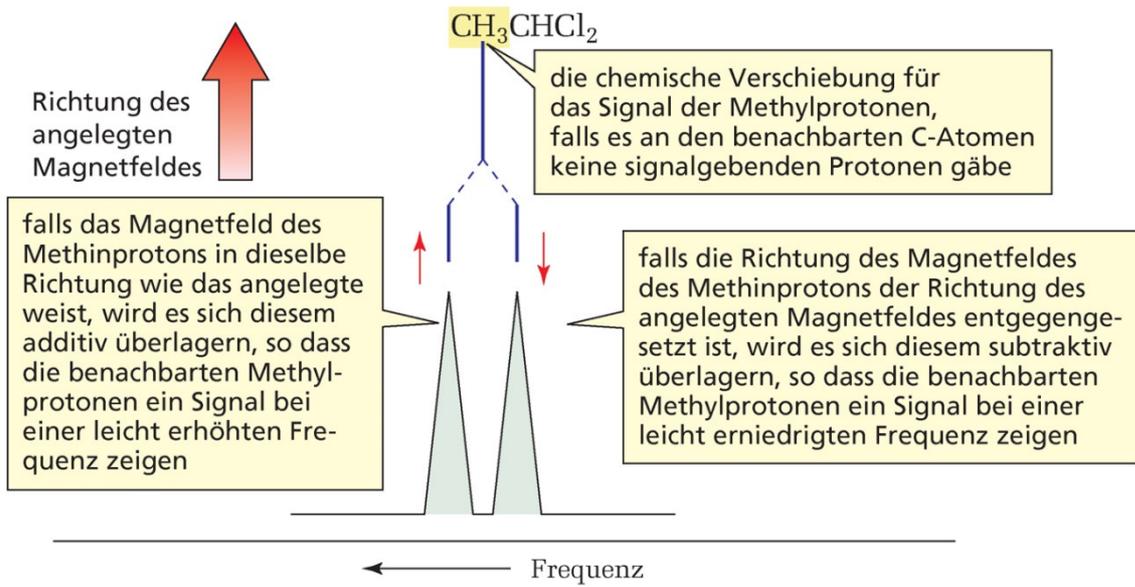
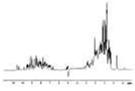


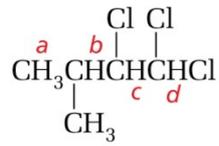
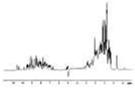
Bis hierhin



11.3.7 Aufgaben und Beispiele





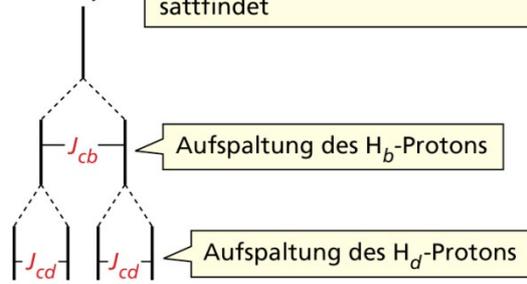


1,1,2-Trichlor-3-methylbutan

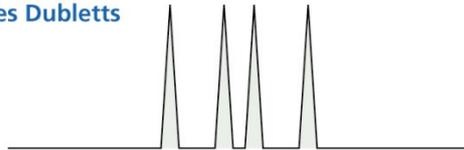
ein Aufspaltungsdiagramm

H_c

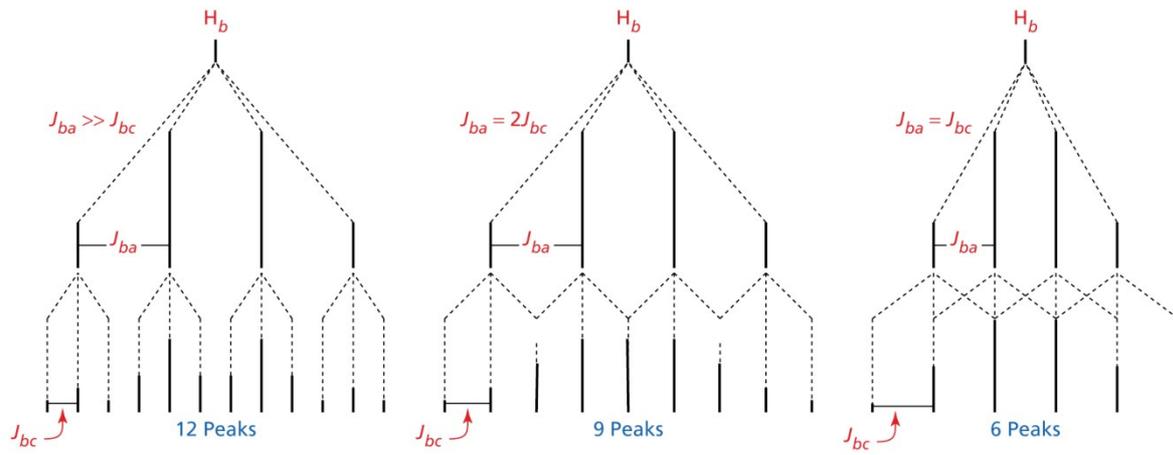
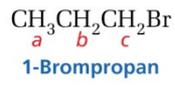
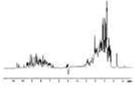
die chemische Verschiebung des Signals für das H_c -Proton, falls keine Aufspaltung stattfindet

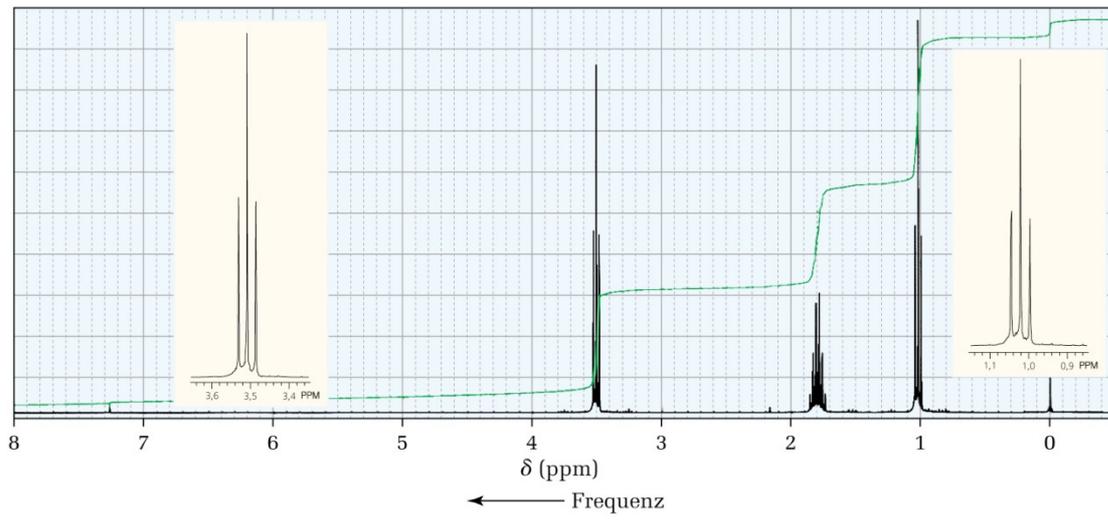
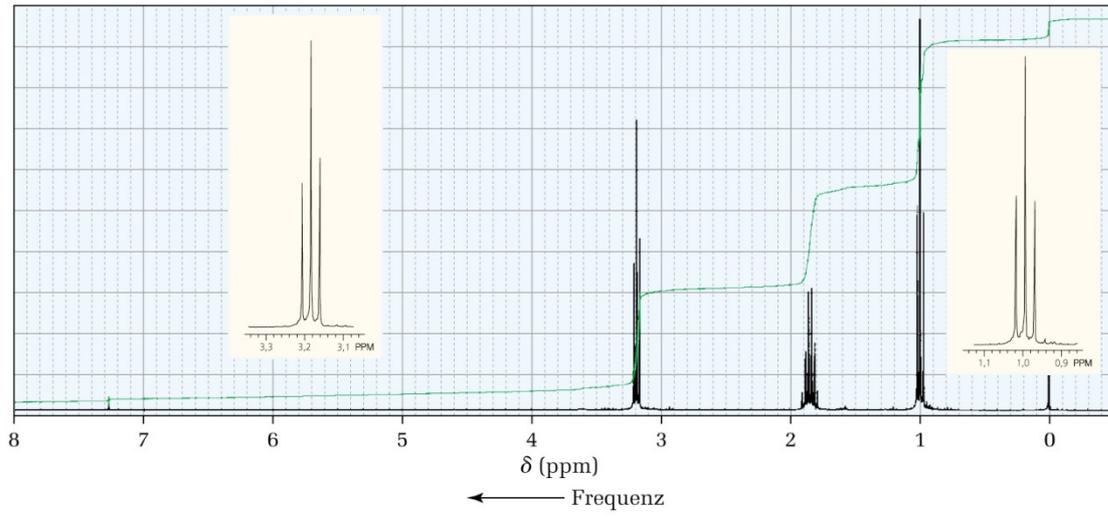
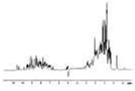


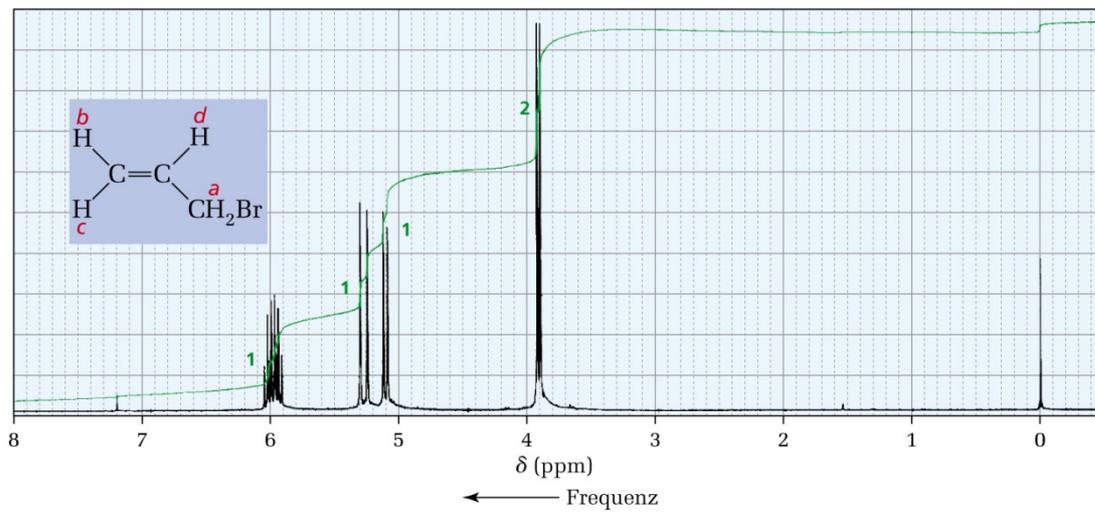
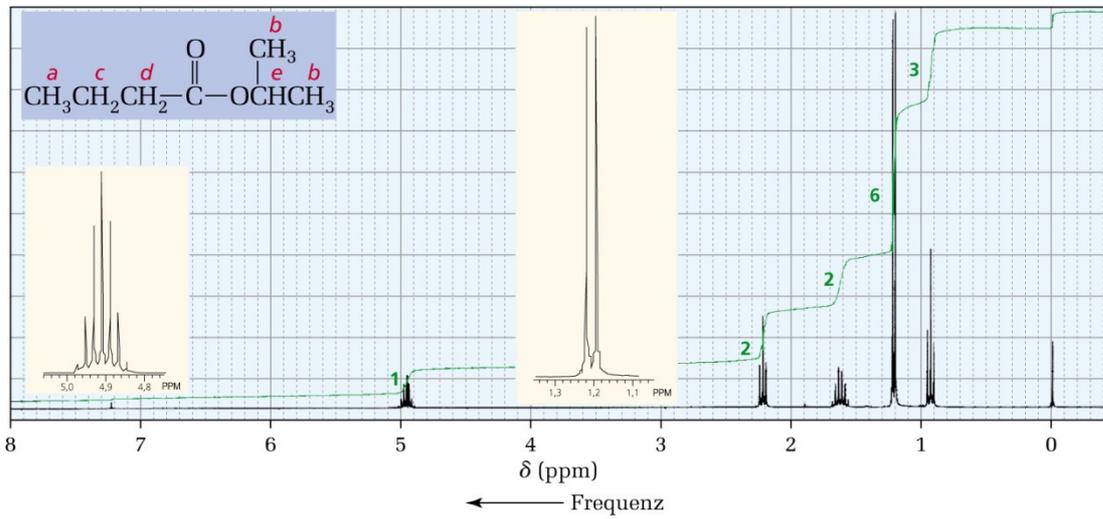
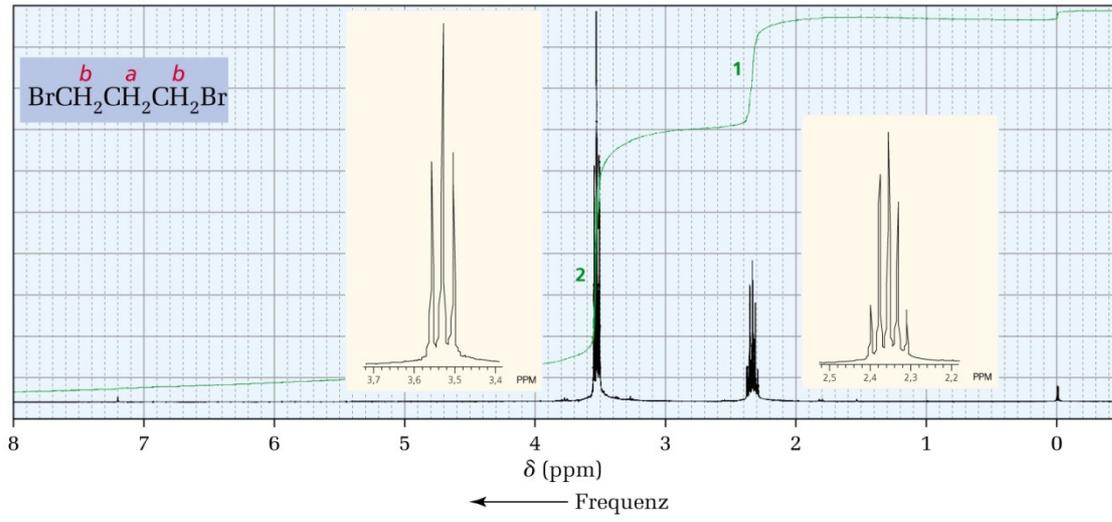
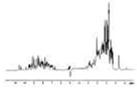
ein Dublett eines Dubletts

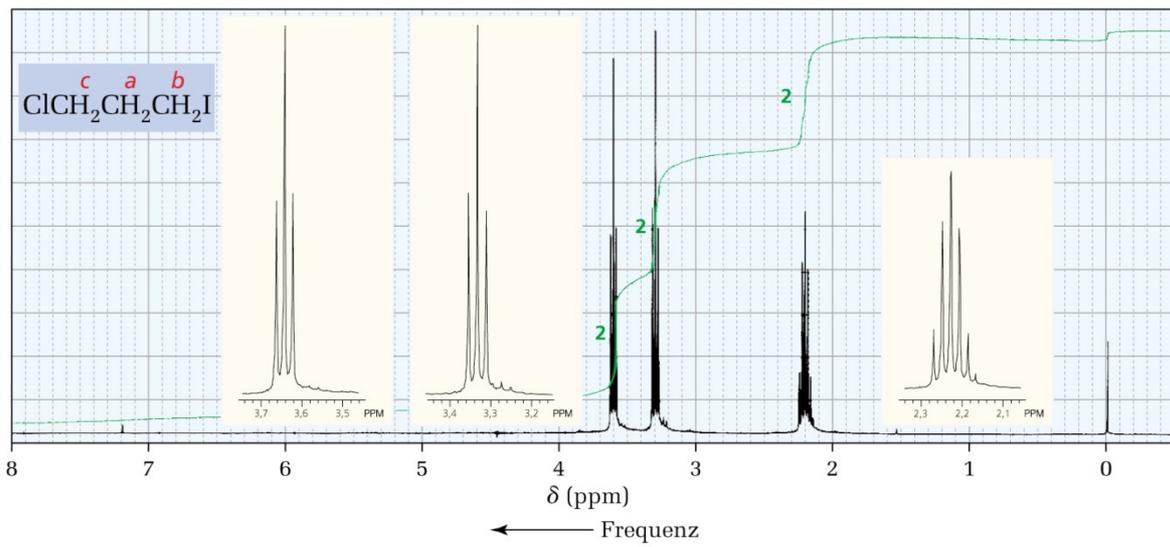
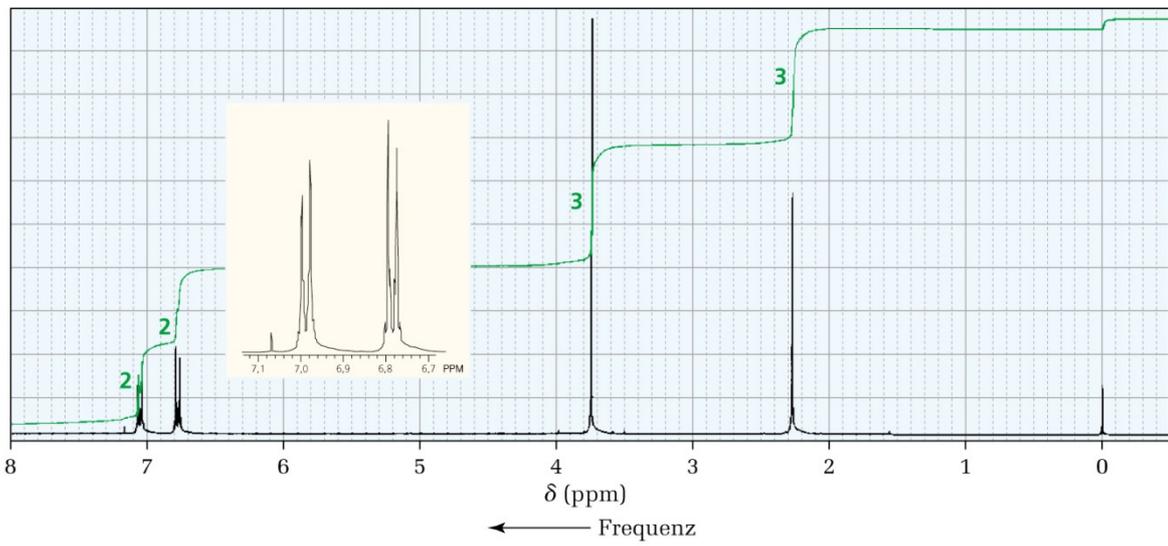
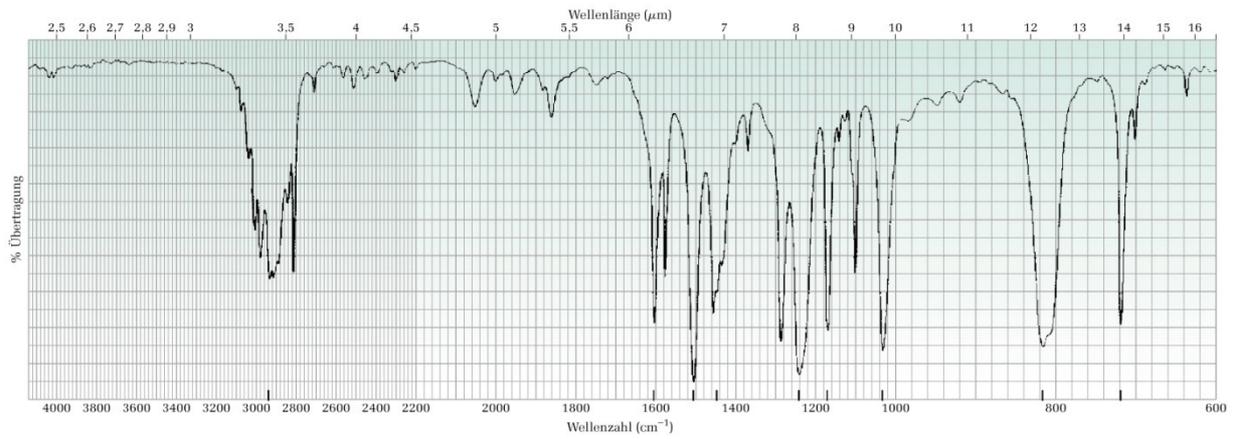
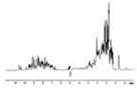


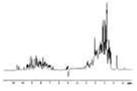
← Frequenz



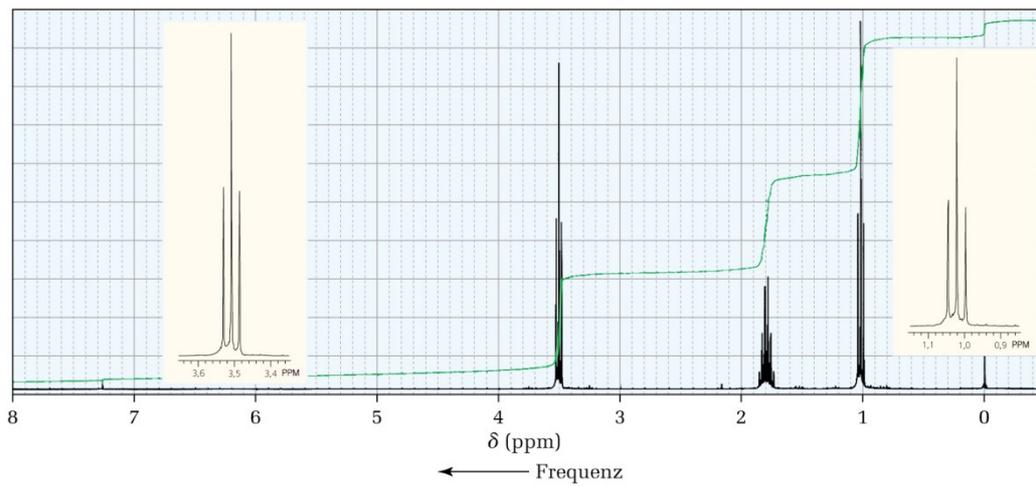
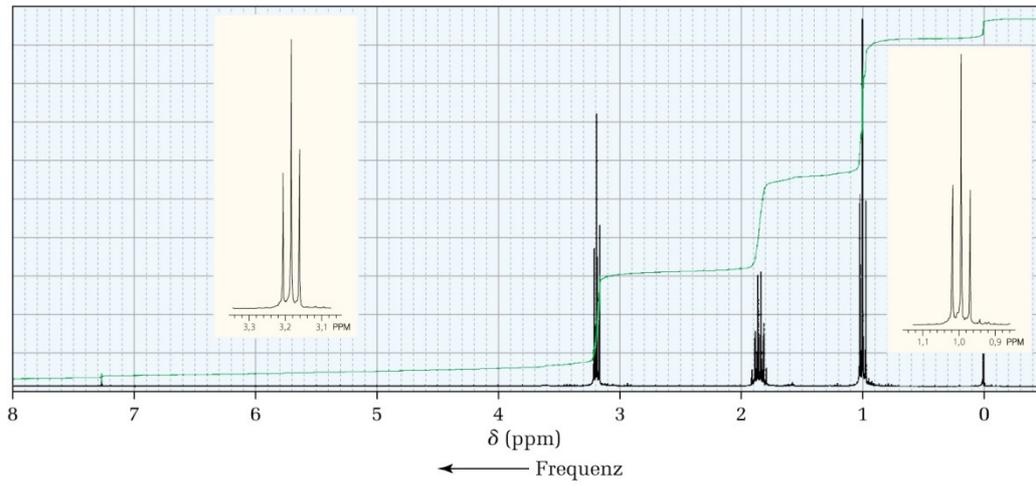
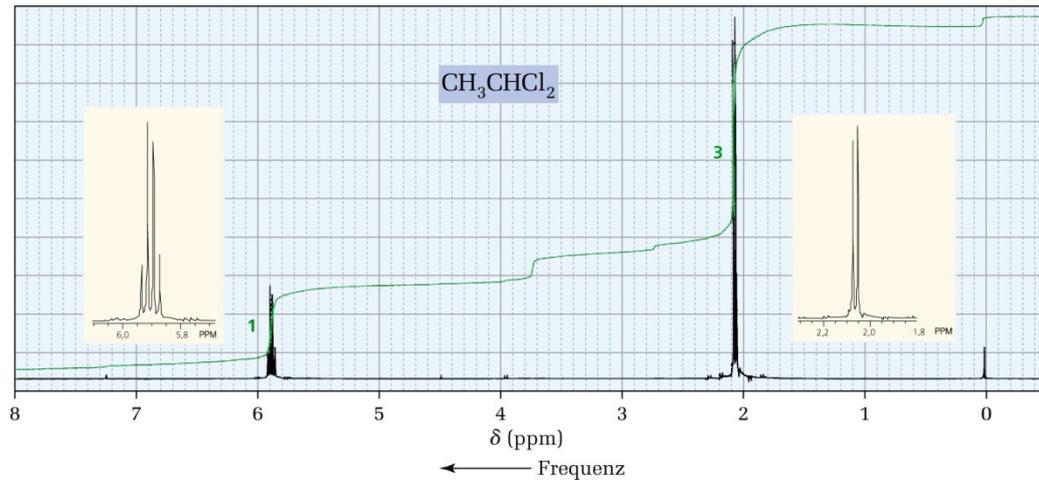
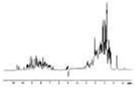


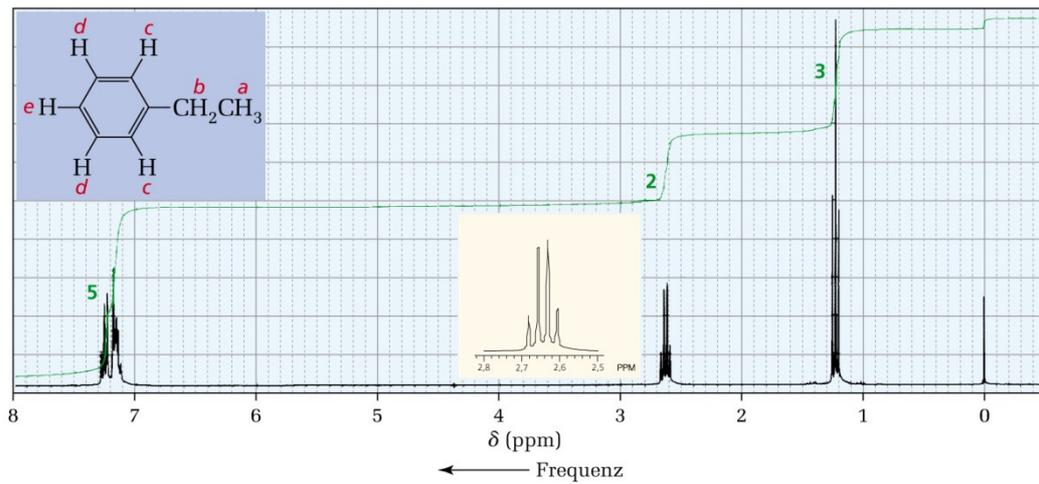
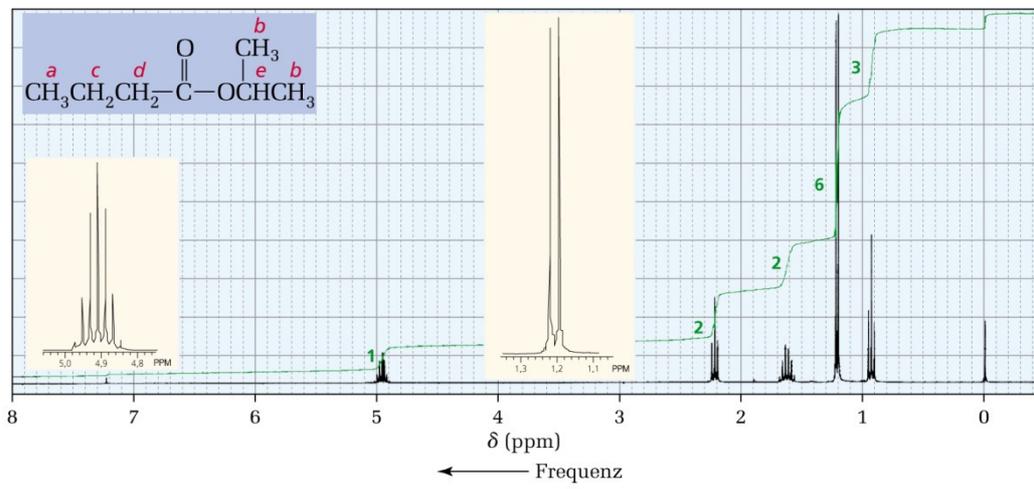
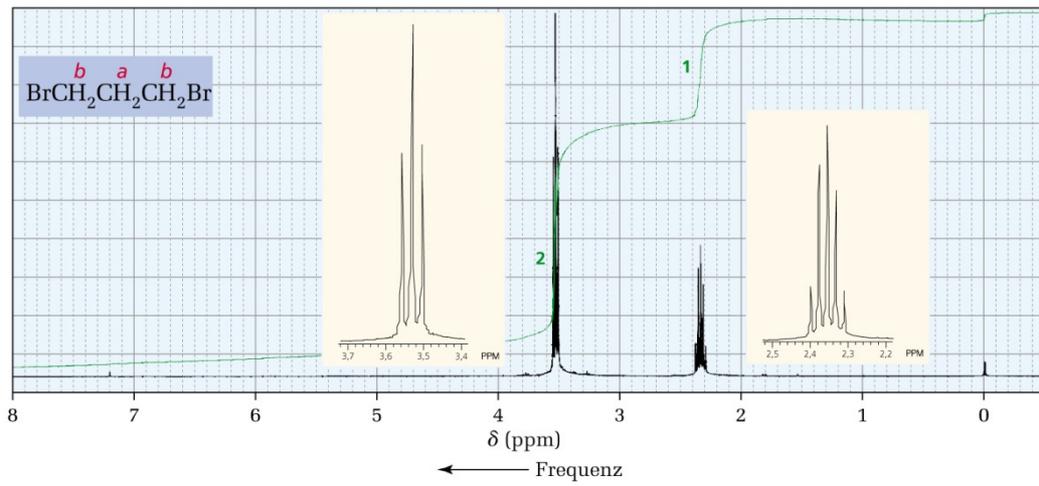
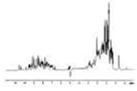


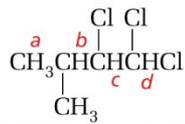
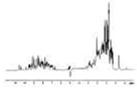




Bis hierhin gedruckt

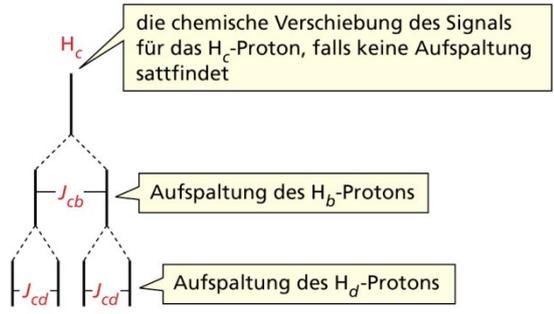




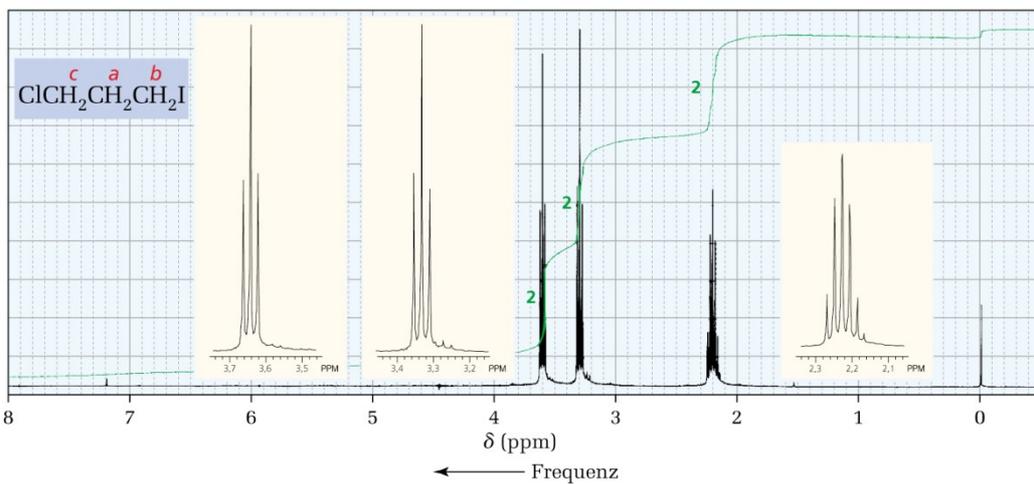
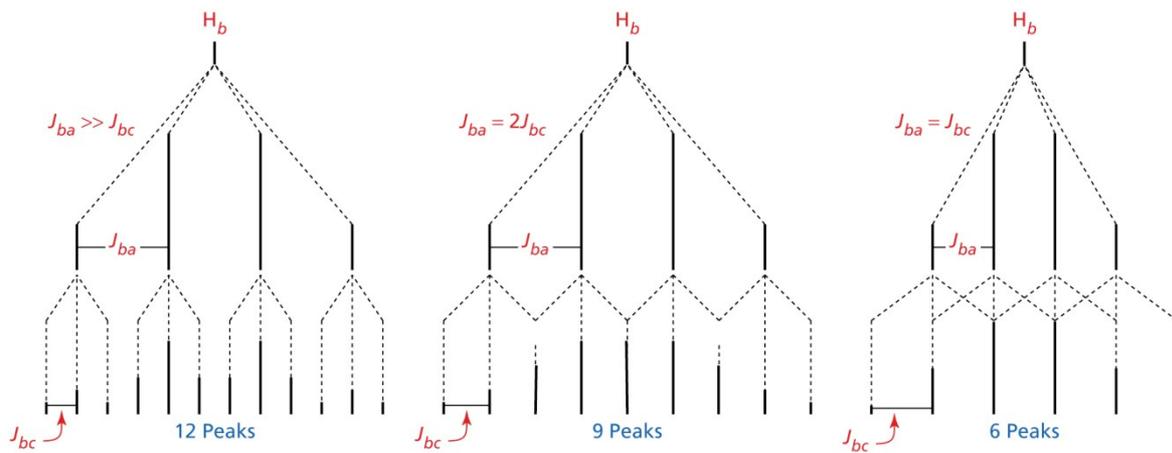
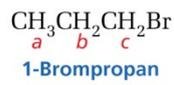
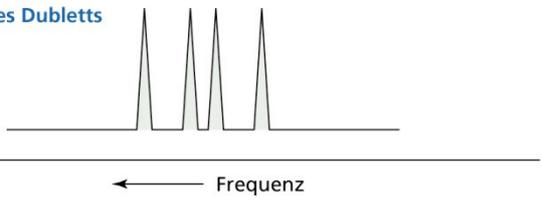


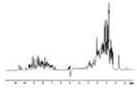
1,1,2-Trichlor-3-methylbutan

ein Aufspaltungsdiagramm

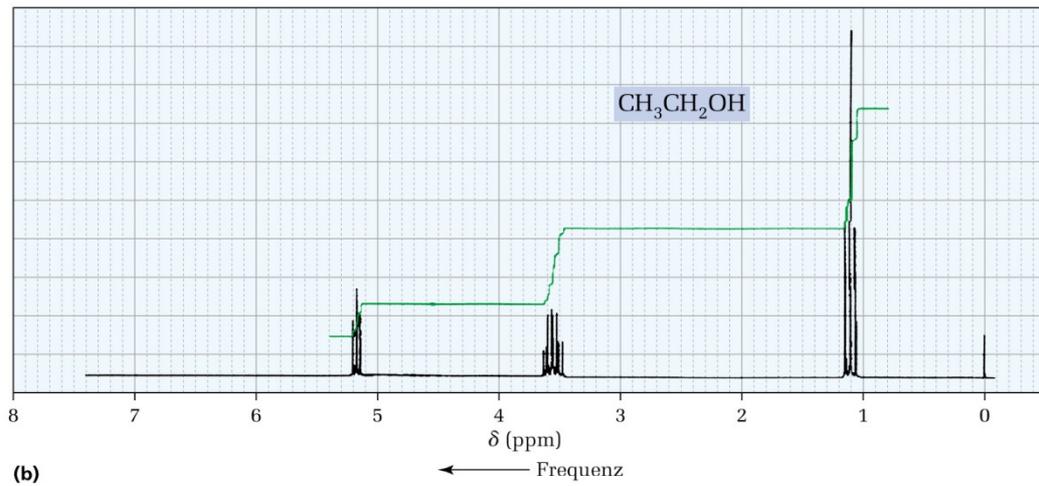


ein Dublett eines Dubletts

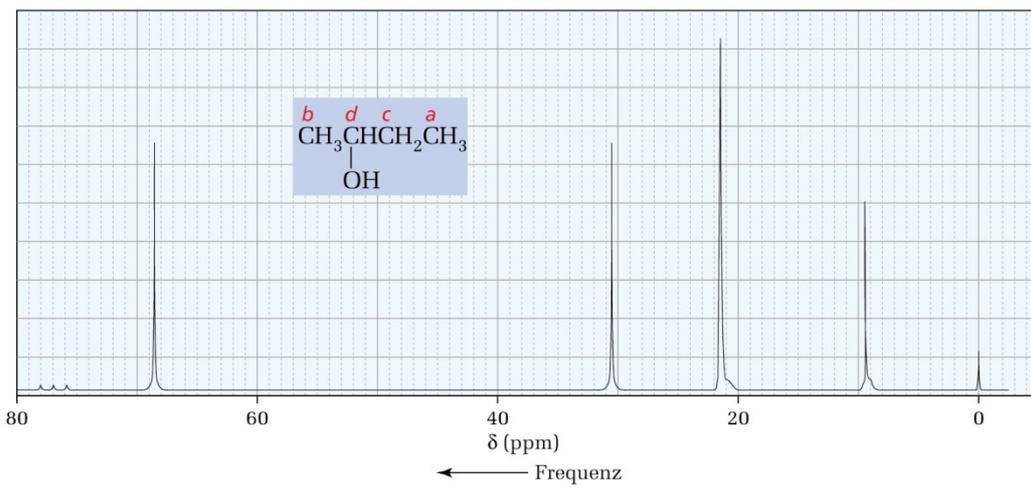
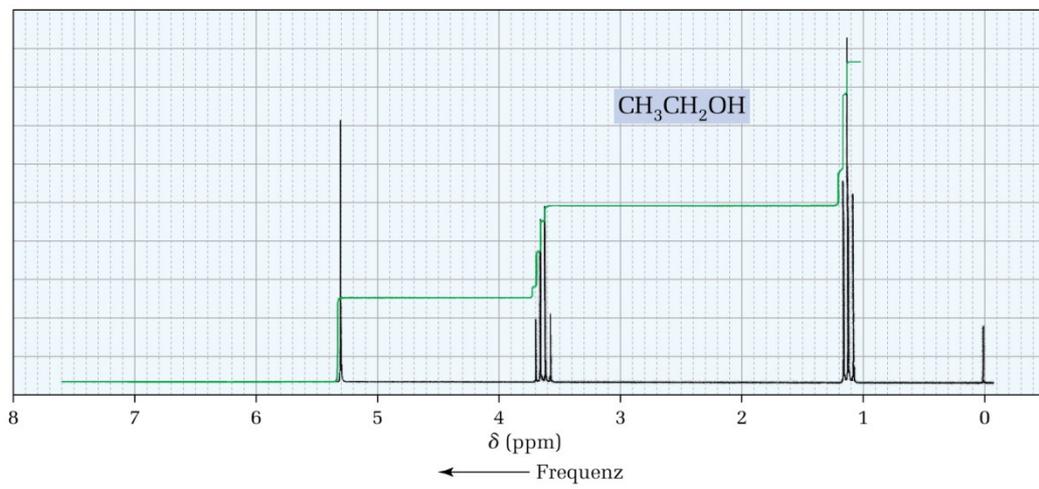


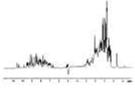


(a)



(b)





Neben dem Proton lassen sich viele andere Kerne NMR-spektroskopisch beobachten

Diese Kerne werden als Heterokerne bezeichnet.

Weitere wichtige Kerne mit $I=1/2$ sind:

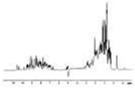
Kohlenstoff-Isotop 13 (^{13}C : natürliche Häufigkeit 1.1 %)

Fluor-Isotop 19 (^{19}F : natürliche Häufigkeit 100%)

Phosphor-Isotop 31 (^{31}P : natürliche Häufigkeit 100%)

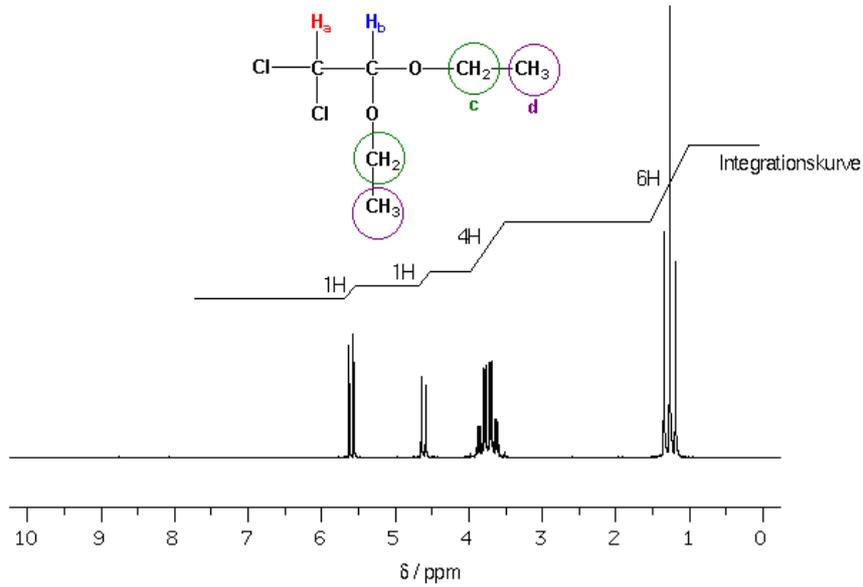
Wesentliche Unterschiede zur ^1H -NMR-Spektroskopie sind:

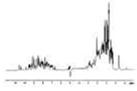
- geringere Empfindlichkeit z.B. durch eine geringe natürliche Häufigkeit (erfordert zum Teil erheblich längere Messzeiten)
- grösserer Bereich für die chemische Verschiebung



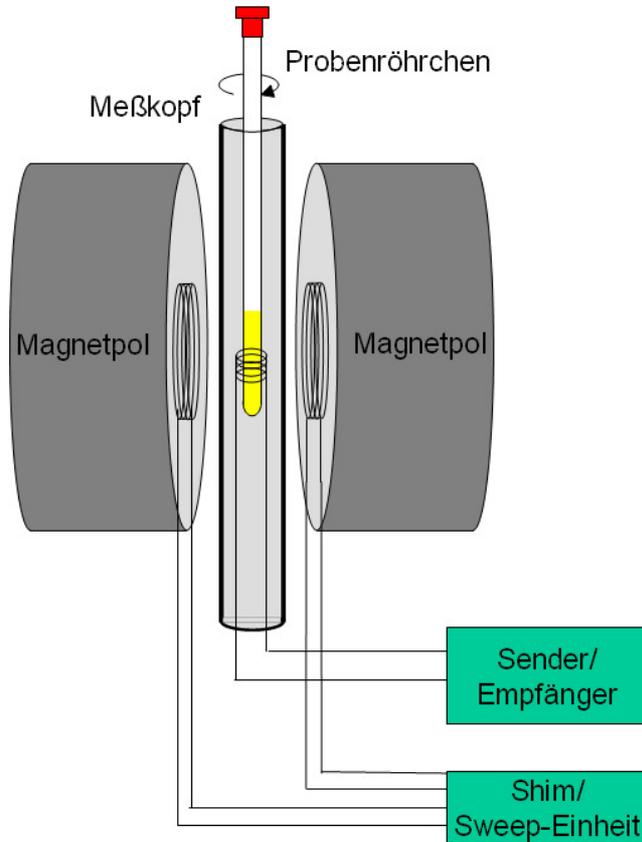
Übungen

Übung: Betrachte folgendes Beispiel und weise die Peaks den Atomen H_a, H_b resp. c) und d) zu.





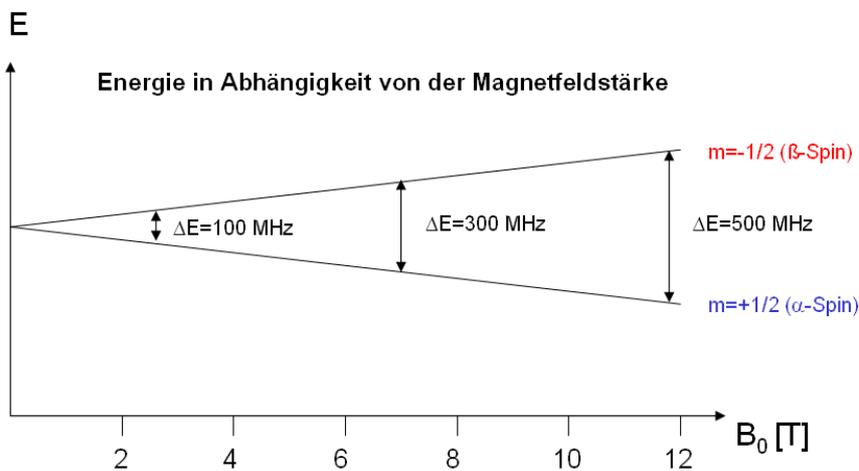
Aufbauprinzip eines NMR-Gerätes



Die Wellenlängen für die Anregung der Kernspins liegen im Radiowellenbereich des elektromagnetischen Spektrums (cm) E(11 T): ca. $3,3 \cdot 10^{-25}$ J (zum Vergleich: Infrarot(IR)-Spektroskopie E = ca. $8 \cdot 10^{-18}$ J)

Energie (Resonanzfrequenz) für die Anregung der Kernspins ist abhängig von

- der Stärke des äusseren Magnetfeldes
- dem gyromagnetischen Verhältnis g des Kerns (isotopenspezifische Konstante)

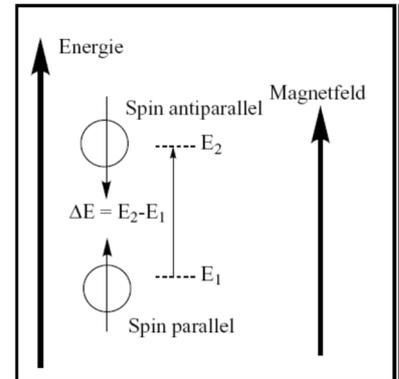


$$\Delta E_{(I=1/2)} = \gamma \hbar B_0$$

Prinzip der NMR-Spektroskopie

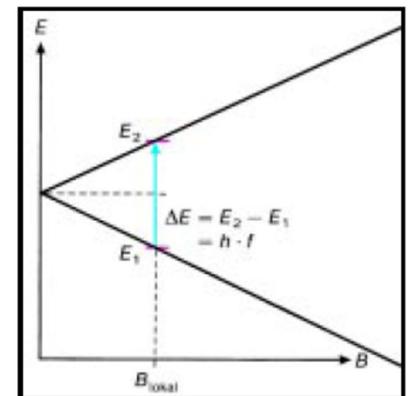
Ähnlich wie Elektronen haben auch H-Atomkerne (Protonen) (oder auch die Kerne von ^2H , ^{13}C , ^{14}N oder ^{31}P) einen Spin. Der Spin - also die Bewegung einer Ladung - verleiht diesen Protonen ein magnetisches Moment in Richtung dieser Spinachse, so dass sich diese Kerne wie kleine Magnete verhalten. Wenn nun ein Proton in ein äusseres Magnetfeld gehalten wird, so hat sein magnetisches Moment gemäss der Quantenmechanik zwei Möglichkeiten der Einstellung: parallel oder antiparallel zum Magnetfeld. Die parallele Einstellung ist etwas stabiler und so muss Energie aufgewendet werden um das Protonenmoment in die antiparallele Stellung umzuklappen.

Je stärker das Magnetfeld am Ort des Protons ist, umso mehr Energie braucht es zum Umklappen. Diese Umklappenergie kann als Absorption in Funktion der Magnetfeldstärke gemessen werden.



Zur Strukturaufklärung dienen nun drei Arten von Information aus einem NMR-Spektrum:

- Die **chemische Verschiebung** gibt die magnetische Umgebung eines Kernes an, d.h. vor allem die Art der funktionellen Gruppen in seiner Nachbarschaft
- Die **Fläche der Absorptionsbanden (Integral)** gibt die Anzahl der H-Atome an, die die gleiche chemische Umgebung haben
- Die **Aufspaltung (Spin-Spin-Kopplung)** gibt Auskunft über die Anzahl weitere H-Kerne in der Umgebung des untersuchten Kernes

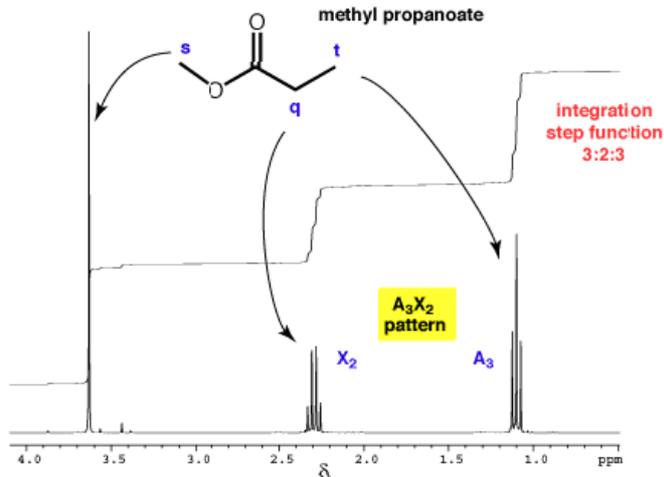
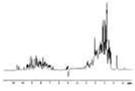


Wir wollen uns im Folgenden allen drei Informationsträgern zuwenden.

#####

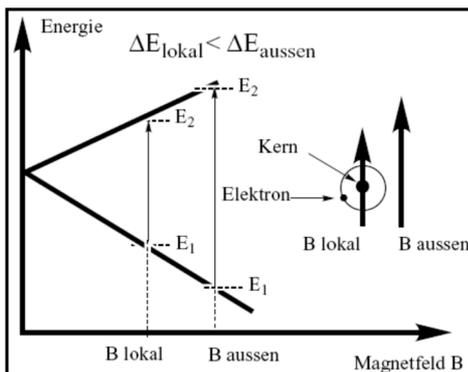
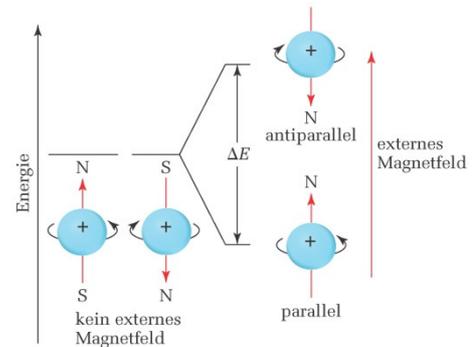
11.3.8 Die Fläche der Absorptionsbanden (Integral)

Die **Fläche eines Peaks** entspricht der Menge der Wasserstoffatome, die die gleiche Verschiebung haben. Elektronisch wird diese Fläche durch Integration bestimmt und mit einem Schreiber in das Spektrum hinein gezeichnet. Je höher diese Kurve ist, umso mehr Protonen enthält die Fläche. Als Beispiel folgendes Spektrum von Methylpropylester

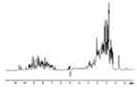


11.3.9 Chemische Verschiebung

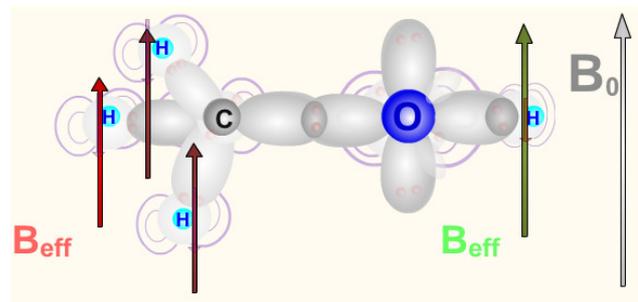
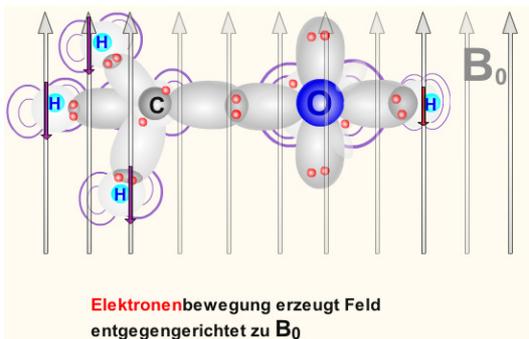
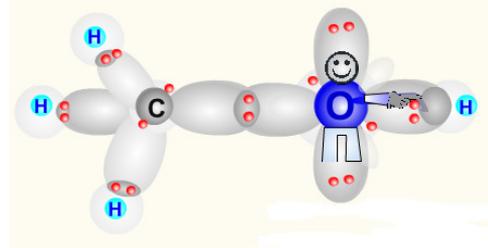
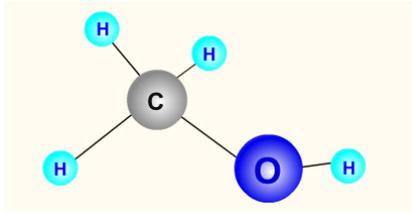
Wie der Elektronenspin erzeugt auch der Kernspin ein schwaches Magnetfeld und hat zwei erlaubte Werte. In Abwesenheit äusserer Einflüsse (links) haben die beiden Spinzustände die gleiche Energie. Wenn ein externes Magnetfeld angelegt wird (rechts), ist die parallele Ausrichtung sowie antiparallele Ausrichtung hinsichtlich des Kernmagnetfeldes möglich. Die Energiedifferenz ΔE liegt im Radiowellenbereich des elektromagnetischen Spektrums.



Um jeden Wasserstoffatomkern befinden sich Elektronen, die von dem äusseren angelegten Magnetfeld natürlich auch beeinflusst werden. Es entsteht wegen der negativen Ladung ein dem Magnetfeld entgegengerichtetes magnetisches Feld, welches die Wirkung des äusseren Magnetfeldes im Kern verringert, so dass das lokal wirksame Magnetfeld kleiner ist als das äussere Magnetfeld. Man spricht von der **Abschirmung des Protons**. Um eine Kernresonanz zu erreichen, müsste also die äussere Feldstärke entsprechend erhöht werden.

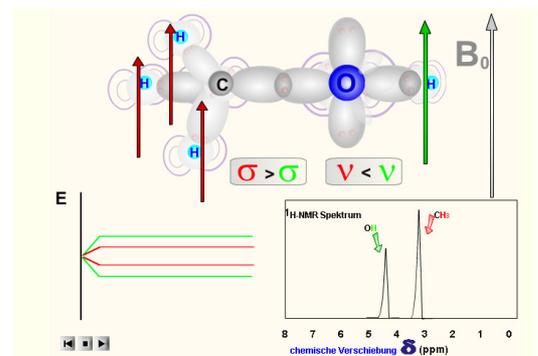
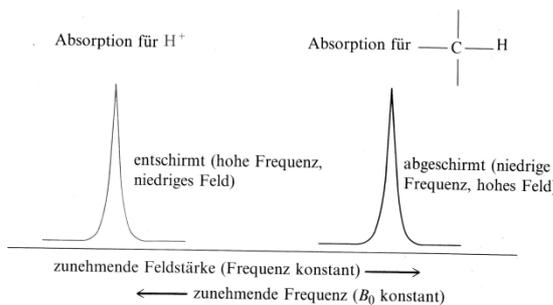


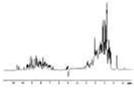
Beispiel anhand der Verbindung Methanol, betrachtet wird jeweils das H-Atom:



Um eine Kernresonanz zu erhalten, gilt es ja, die Spins ‚umzuklappen‘, also von $\alpha \rightarrow \beta$. Dieses umklappen braucht eine gewisse Feldstärke, ist jedoch für jedes Element charakteristisch. Wird diese ‚Umklappfeldstärke‘ als B_x bezeichnet, so wird für ...

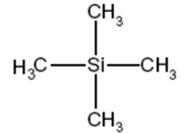
Spektrum theoretisch und praktisch:





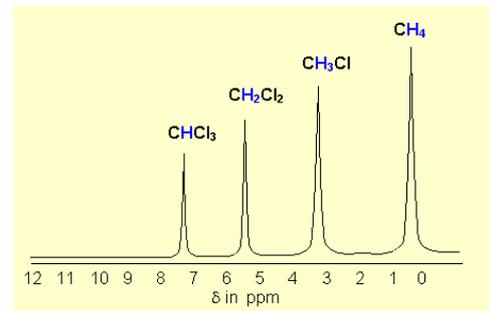
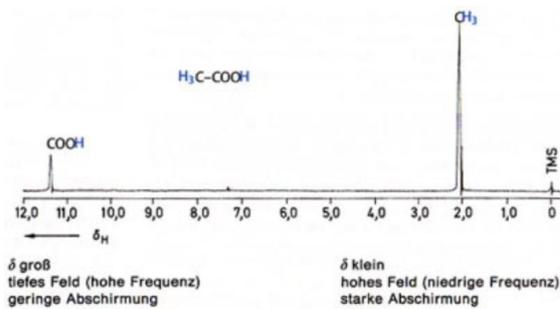
Das Absorptionsverhalten ist also von der Elektronendichte und damit vom Bindungspartner des H-Atoms abhängig. Dieser als **chemische Verschiebung** bezeichnete Effekt macht die NMR-Spektroskopie natürlich für die Chemie interessant, denn **H-Atome mit unterschiedlicher chemischer Umgebung geben sich im NMR-Spektrum durch verschiedene Signale zu erkennen.**

Chemische Verschiebungen δ ('Delta') werden relativ zu Tetramethylsilan ((CH₃)₄Si, TMS) als Vergleichssubstanz gemessen. Aufgrund der geringen Elektronegativität des Siliciums ist die Abschirmung der Protonen im TMS grösser als in den meisten organischen Verbindungen.



Je kleiner die Abschirmung umso grösser ist die chemische Verschiebung δ oder sehr salopp: Je nackter umso weiter links, desto grösser die Verschiebung δ .

Beispiele einiger ¹H chemische Verschiebungen:



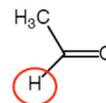
Elektronenziehende Gruppen verringern die Abschirmung:

CH₃F δ =4.27 ppm

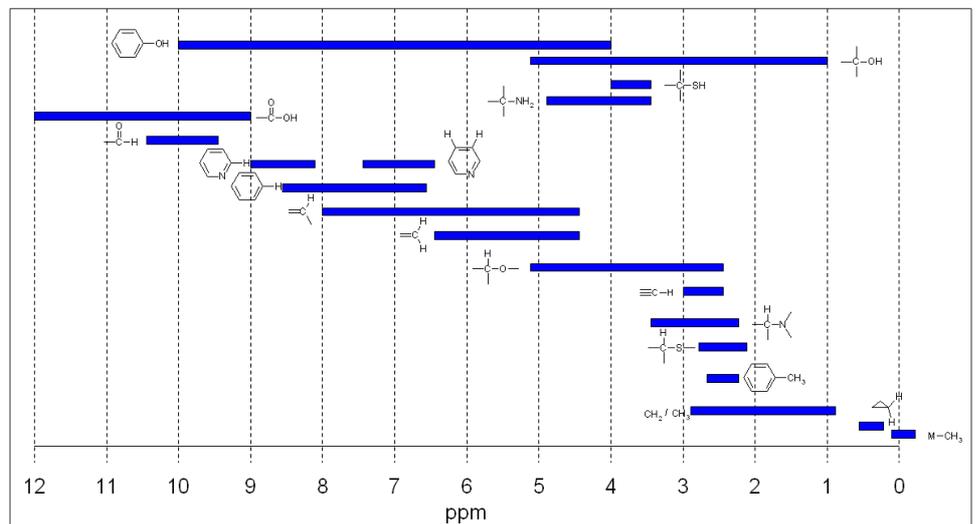
CHF₃ δ =6.49 ppm

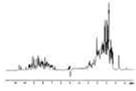
CH₃Cl δ =3.06 ppm

C \equiv C und insbesondere C=O führen zu starker Entschirmung:
H δ =9.80 ppm



¹H-Chemische Verschiebungen von organischen Verbindungen (Hinweis: es sind jeweils die H-Atome gemeint, welche 'ausgeschrieben' sind).

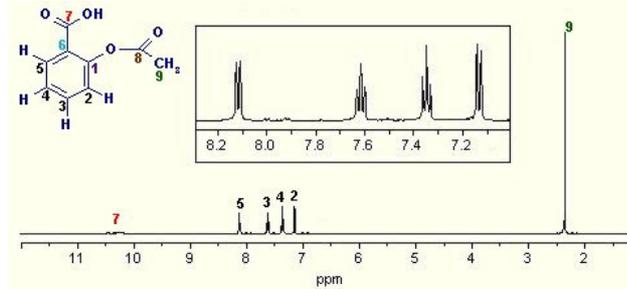




#####

Exkurs

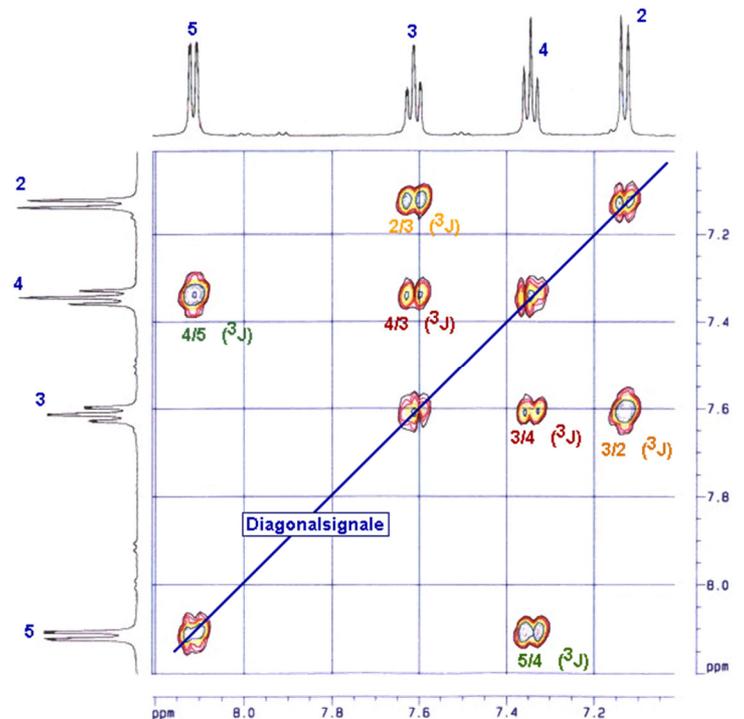
1H-NMR-Spektrum von Acetylsalicylsäure



Das COSY-Experiment (CORrelated Spectroscopy) ist das älteste und wohl bekannteste 2D-Verfahren. Ziel ist es, auf der Spin-Spin-Kopplung (über Bindungen) beruhende Beziehungen zwischen Kernen aufzudecken. Besonders sinnvoll ist die Aufnahme eines COSY-Spektrums, wenn im 1D-NMR-Spektrum überlappende Multipletts und Teilspektren höherer Ordnung auftreten.

Im Spektrum ist nur der Bereich zwischen 7,0 und 8,2 ppm aufgetragen, da nur hier H-H-Kopplungen zu erwarten sind.

Man unterscheidet zwei Arten von Signalen:

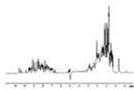


Diagonalsignale: treten bei den Koordinaten $\delta_a\delta_a$ (bei Kern A), $\delta_b\delta_b$ (bei Kern B) auf, die aber für die Auswertung der Kopplungen zwischen verschiedenen Kernen keine Rolle spielen, da es sich hierbei nur um das Signal eines Kerns handelt. Die Diagonale mit all ihren Signalen entspricht dem 1D-H-NMR-Spektrum.

Beispiel

- 7,11 ppm/7,11 ppm = $\delta_2\delta_2$ (H-Atom 2)
- 7,34 ppm/7,34 ppm = $\delta_4\delta_4$ (H-Atom 4)
- 7,61 ppm/7,61 ppm = $\delta_3\delta_3$ (H-Atom 3)
- 8,11 ppm/8,11 ppm = $\delta_5\delta_5$ (H-Atom 5)

Kreuzsignale: Diese Signale beruhen auf der Spin-Spin-Kopplung und sind für die Spektrenauswertung von enormer Bedeutung.



Beispiel

7.13 ppm/7.61 ppm (δ_{23}) und 7.61 ppm/7.13 ppm (δ_{32}) - Kopplung zwischen den H-Atomen 2 und 3
 7.34 ppm/7.61 ppm (δ_{43}) und 7,61 ppm/7,34 ppm (δ_{34}) - Kopplung zwischen den H-Atomen 4 und 3
 7.34 ppm/8.11 ppm (δ_{45}) und 8,11 ppm/7,34 ppm (δ_{54}) - Kopplung zwischen den H-Atomen 4 und 5

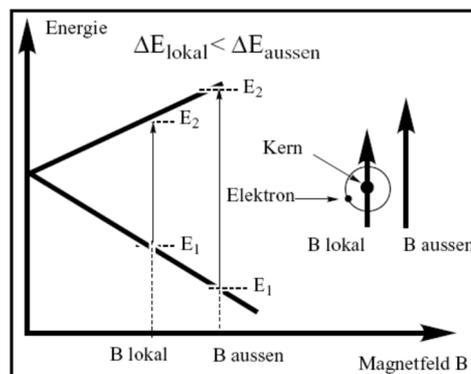
#####

11.4 Die chemische Verschiebung

Um jeden Wasserstoffatomkern befinden sich Elektronen, die von dem äusseren angelegten Magnetfeld natürlich auch beeinflusst werden. Es entsteht wegen der negativen Ladung ein dem Magnetfeld entgegengerichtetes magnetisches Feld, welches die Wirkung des äusseren Magnetfeldes im Kern verringert, so dass das lokal wirksame Magnetfeld kleiner ist als das äussere Magnetfeld. Man spricht von der **Abschirmung des Protons**.

Je grösser die Elektronendichte um den Wasserstoff-Kern ist, umso stärker ist die Abschirmung (des Kerns, resp. Protons).

In der organischen Chemie haben wir es jedoch oft mit elektronegativen Substituenten zu tun. Das bedeutet, dass die Elektronendichte um den Kern geringer wird. Man sagt, der Kern wird entschirmt.



Je grösser die Elektronendichte um den Wasserstoff-Kern ist, umso stärker muss die äussere magnetische Feldstärke sein, um bei gleicher Frequenz zur Resonanz zu kommen.

Um eine Kernresonanz zu erreichen, muss die äussere Feldstärke entsprechend erhöht werden. Das Absorptionsverhalten ist also von der Elektronendichte **und damit vom Bindungspartner** des H-Atoms abhängig. Dieser als **chemische Verschiebung** bezeichnete Effekt macht die NMR-Spektroskopie natürlich für die Chemie interessant, denn **H-Atome mit unterschiedlicher chemischer Umgebung geben sich im NMR-Spektrum durch verschiedene Signale zu erkennen.**

Die chemische Verschiebung δ in erster Näherung ist

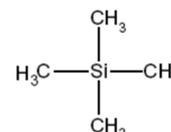
$$B_{loc} = (1 - \sigma) B_{ext}$$

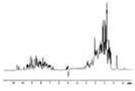
σ kurz „magnetische Abschirmung“ ist bis auf wenige Ausnahmen > 0 .

Bei einer Frequenz von ~60 MHz tummeln sich die zu beobachtenden Banden in einem Frequenzband von nur 600 Hz Breite. Die Mess-Technik erfordert die Zugabe einer Referenzsubstanz zur Eichung. Die „chemische Verschiebung“ ist dann

$$\delta = \sigma_{ref} - \sigma$$

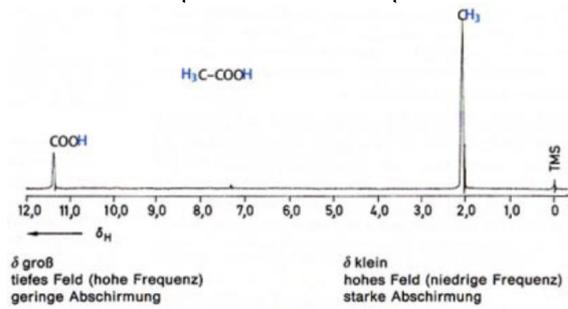
Chemische Verschiebungen δ werden relativ zu Tetramethylsilan ((CH₃)₄Si, TMS) als Vergleichssubstanz gemessen. Aufgrund der geringen Elektronegativität des Siliciums ist die Abschirmung der Protonen im TMS grösser als in den meisten organischen Verbindungen.

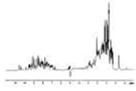




Je kleiner die Abschirmung umso grösser ist die chemische Verschiebung δ .

Als kleines Beispiel das ^1H -NMR-Spektrum der Essigsäure:





Beispiele einiger ^1H chemische Verschiebungen:

Elektronenziehende Gruppen verringern die Abschirmung:

CH_3F $\delta=4.27$ ppm CHF_3 $\delta=6.49$ ppm

CH_3Cl $\delta=3.06$ ppm

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ (in CCl_4) CH_3 $\delta=1.24$ ppm

CH_2 $\delta=3.71$ ppm

OH $\delta=2.56$ ppm

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

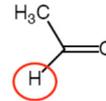
CH_3 $\delta=0.91$ ppm

(rechte CH_3 -Gruppe == linke CH_3 -Gruppe)

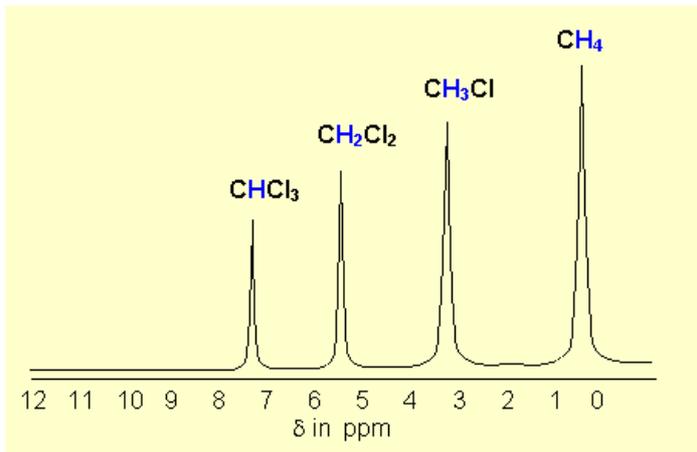
CH_2 $\delta=1.33$ ppm

$\text{C}\equiv\text{C}$ und insbesondere $\text{C}=\text{O}$ führen zu starker Entschirmung:

H $\delta=9.80$ ppm



^1H -NMR-Spektrum eines Gemisches aus CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CH_3Cl und CH_4 :



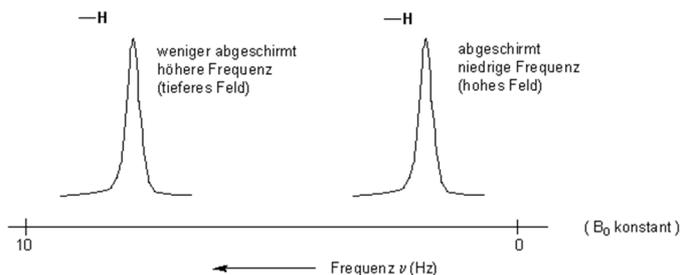
Messung der Anregung:

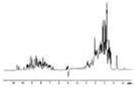
Um eine Kernresonanz zu erhalten, gilt es ja, die Spins 'umzuklappen', also von $\alpha \rightarrow \beta$. Technisch kann dies auf zwei Varianten durchgeführt werden:

Das Spektrum wird bei konstanter Frequenz und variabler Feldstärke aufgenommen

oder

bei konstanter Feldstärke und variabler Frequenz





Je grösser die Elektronendichte um den Wasserstoff-Kern ist, umso stärker ist die Abschirmung (des Kerns, resp. Protons).

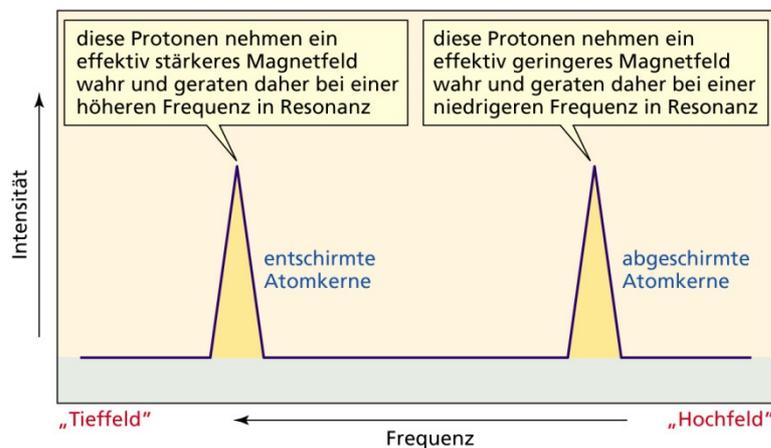
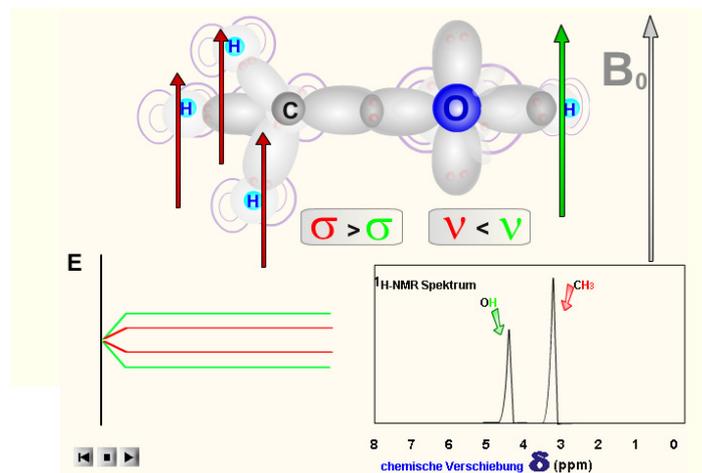
In der organischen Chemie haben wir es jedoch oft mit elektronegativen Substituenten zu tun. Das bedeutet, dass die Elektronendichte um den Kern geringer wird. Man sagt, der Kern wird entschirmt.

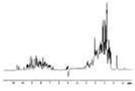
Die parallele Einstellung ist etwas stabiler und so muss Energie aufgewendet werden um das Protonenmoment in die antiparallele Stellung umzuklappen.

Je stärker das Magnetfeld am Ort des Protons ist, umso mehr Energie braucht es zum Umklappen. Diese Umklappenergie kann als Absorption in Funktion der Magnetfeldstärke gemessen werden.

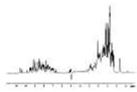
Je grösser die Elektronendichte um den Wasserstoff-Kern ist, umso stärker muss die äussere magnetische Feldstärke sein, um bei gleicher Frequenz zur Resonanz zu kommen.

Abbildung:
 σ : Abschirmkonstante
 ν : Resonanzfrequenz





	C HCl ₃	C H ₂ Cl ₂	C H ₃ Cl	C H ₄
	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \blacktriangledown \\ \text{Cl} \blacktriangleleft \text{C} - \text{H} \\ \blacktriangleup \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \blacktriangledown \\ \text{H} - \text{C} - \text{H} \\ \blacktriangleup \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \blacktriangledown \\ \text{H} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$
σ				
B_{eff}				
ΔE				
ν				
δ				



Multiplizitätsregeln für die Signalstruktur

$$M = 2nI + 1$$

- M: Anzahl der Linien des Signals
 n: Anzahl der koppelnden Kerne
 mit gleicher Kopplungskonstante
 I: Spinquantenzahl

bei $I=1/2$ vereinfacht sich das zu $M=n+1$

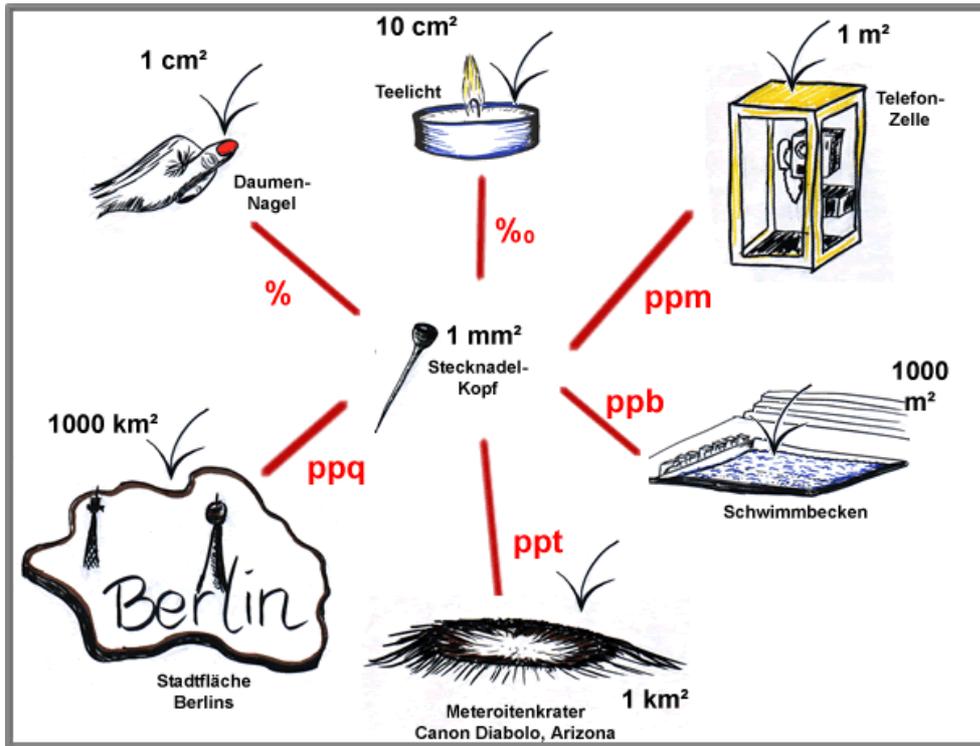
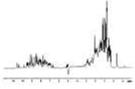
Als Quintessenz (wenn $I=1/2$) ergibt sich folgendes, einfach zu merkendes Bild:

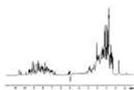
Anzahl der Kopplungspartner	Muster und Intensität der Linien des Signals	Bezeichnung der Linienstruktur
n = 0	1	Singulett
n = 1	1 1	Dublett
n = 2	1 2 1	Triplet
n = 3	1 3 3 1	Quartett
n = 4	1 4 6 4 1	Quintett
n = 5	1 5 10 10 5 1	Sextett
n = 6	1 6 15 20 15 6 1	Septett

Anzahl äqu. Nachbarn	Intensitätsverhältnis	Linienzahl	Multipl. Bezeichnung
0	1	1	Singulett (s)
1	1 : 1	2	Dublett (d)
2	1 : 2 : 1	3	Triplet (t)
3	1 : 3 : 3 : 1	4	Quartett (q)
4	1 : 4 : 6 : 4 : 1	5	Quintett (qi)
5	1 : 5 : 10 : 10 : 5 : 1	6	Sextett (sx)
6	1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1	7	Septett (sp)

Relative Peak Areas for Multiple Peaks

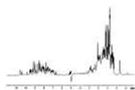
1
1 1
1 2 1
1 3 3 1
1 4 6 4 1
1 5 10 10 5 1





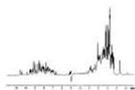
¹H chemical shifts

relativ to TMS	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0	-1
H ₃ C-Alkyl													■	■
H ₃ C-C-Hal												■		
H ₃ C-C=C											■			
H ₃ C-CC											■			
H ₃ C-Aryl,-Heteroaryl											■			
H ₃ C-CO											■	■		
H ₃ C-S-											■			
H ₃ C-SO ₂ -										■	■			
H ₃ C-N										■	■			
H ₃ C-O-Alkyl										■				
H ₃ C-O-Aryl, -O-CO-										■				
C-CH ₂ -Alkyl												■		
Cyclopropane													■	■
C-CH ₂ -CO											■	■		
C-CH ₂ -O-									■	■				
C-CH ₂ -S										■				
C-CH ₂ -NO ₂									■					
C-CH ₂ -N										■	■			
C=C-CH ₂ -C=C											■			
N-CH ₂ -CO-										■	■	■		
-O-CH ₂ -CO-								■	■					
-O-CH ₂ -O-, -Aryl								■	■					
	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0	-1
CH-Alkyl												■		
CH-Hal								■	■					
C-CH-O-									■	■				
C-CH-N									■	■	■			
CO-CH-C=C									■	■				
CH-Aryl,-NR,-,-O-								■	■	■	■			
-CCH Alkine										■				
CH=C-						■	■	■	■					
Ar-H					■	■	■							
Alkyl-, Aryl-CHO			■	■										
Alkyl-OH										■	■	■		
Aryl-OH						■	■	■	■	■				
R-COOH	■	■	■	■										
Alkyl-SH										■	■	■		
Aryl-SH									■	■				
Alkyl-NH ₂ , Alkyl ₂ -NH											■	■		
Aryl-NH ₂ , Aryl ₂ -NH								■	■	■				
R-CO-NH-				■	■	■	■							
-CO-NH-CO			■	■										
	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0	-1



¹³C Chemical Shifts

relative to TMS	220	200	180	160	140	120	100	80	60	40	20	0	-20
H ₃ C-C- primary										■	■		
H ₃ C-S-										■	■		
H ₃ C-N									■	■			
H ₃ C-O-									■				
-H ₂ C-C secondary									■	■			
Cyclopropanes											■	■	
-H ₂ C-S-									■	■			
-H ₂ C-N									■				
-H ₂ C-O-								■	■				
-H ₂ C-Hal								■	■	■	■		
>CH-C- tertiary									■	■			
>CH-S-									■	■			
>CH-N									■	■			
>CH-Hal							■	■	■	■			
C-C quarternary							■	■	■				
C-S-							■	■					
C-N							■	■					
C-O-							■	■					
C-Hal								■	■	■			
relative to TMS	220	200	180	160	140	120	100	80	60	40	20	0	-20
Alkines							■	■					
C=C=C Allenes							■	■					
C=C Alkenes				■	■	■	■						
Aromatic Compounds				■	■	■							
Heteroaromatic Compounds				■	■	■							
-S-CN Rhodanides							■						
-N=C=S Isothiocyanates						■							
-O-CN				■									
-N=C=O						■							
-CN						■	■						
-NC				■	■								
>C=N- Azomethines				■	■								
(-CO) ₂ O Anhydrides				■	■								
-COOR				■	■								
-CONHR				■	■								
-(CO) ₂ NR Imides					■								
-COOH			■	■									
-COCl				■									
-CHO	■	■	■	■									
>C=O	■	■											
relative to TMS	220	200	180	160	140	120	100	80	60	40	20	0	-20



11.4.1 Inkrementensysteme zur Berechnung der chemischen Verschiebung

In einigen Fällen kann die chemische Verschiebung mit Hilfe von Inkrementen berechnet werden.

Inkrememente sind additive Beiträge, die den Einfluss von Nachbaratomen auf den betrachteten Kern und somit seine chemische Umgebung widerspiegeln. Sie setzen sich aus elektronischen und sterischen Beiträgen zusammen und wurden durch die Auswertung einer Vielzahl von Messdaten bestimmt.

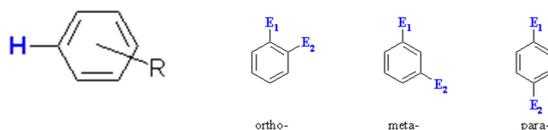
Somit sind die mittels Inkrementen erhaltenen chemischen Verschiebungen eher Abschätzungen als exakte Berechnungen.

Mit Ausnahme von Verbindungen mit besonderen sterischen und elektronischen Wechselwirkungen erhält man allerdings eine recht gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Verschiebungen.

Inkrementensysteme werden vorrangig in der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie angewendet (da ^1H und ^{13}C die am besten untersuchten Kerne sind) und sind ein sinnvolles Hilfsmittel bei der Auswertung von NMR-Spektren, insbesondere bei der Zuordnung von Signalen.

Neben chemischen Verschiebungen in aliphatischen Ketten oder bei Olefinen sind speziell die Substituenteneinflüsse auf die chemische Verschiebung am Benzolring untersucht worden.

In Tabellenwerken und Lehrbüchern der NMR-Spektroskopie findet man verschiedene Inkrement-Systeme, die zur Auswertung genutzt werden können. Zusätzlich gibt es verschiedene Simulationsprogramme zur Berechnung der chemischen Verschiebung.



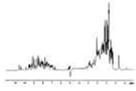
Inkrement-Systeme

Methylen-Protonen X-CH₂-Y

Substituent	Inkrement
-CH ₃	0,47
-C ₆ H ₅	1,83
-C=C-	1,82
-CO-O-Alkyl	1,55
-CO-Alkyl	1,70
-CO-C ₆ H ₅	2,62
-Cl	2,53
-Br	2,33
-I	1,82
-OH	2,56
-O-Alkyl	2,36
-O-C ₆ H ₅	3,23
-O-CO-Alkyl	3,13
-O-CO-C ₆ H ₅	3,92

Benzol-Protonen

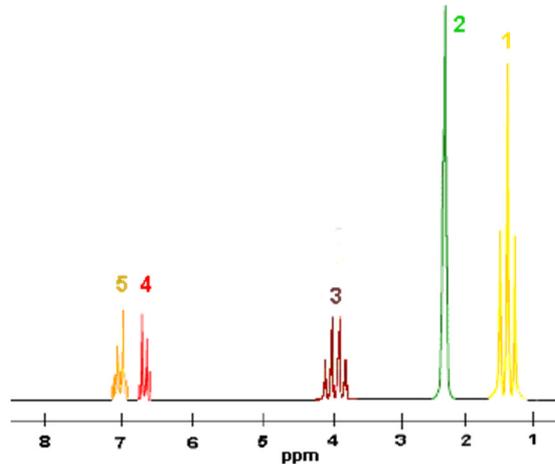
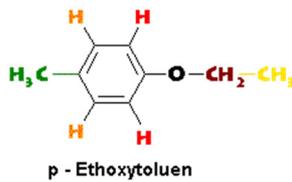
Substituent	I _{ortho}	I _{meta}	I _{para}
-H	0	0	0
-CH ₃	-0,17	-0,09	-0,18
-CH ₂ CH ₃	-0,15	-0,06	-0,18
-C ₆ H ₅	0,29	0,11	0,09
-CHO	0,58	0,21	0,27
-CO-CH ₃	0,64	0,09	0,30
-CO-C ₆ H ₅	0,46	0,12	0,21
-Cl	0,02	-0,06	-0,04
-Br	0,22	-0,13	-0,03
-I	0,40	-0,26	-0,03
-OH	-0,50	-0,14	-0,40
-OCH ₃	-0,43	-0,09	-0,37
-OCH ₂ CH ₃	-0,47	-0,11	-0,44
-O-CO-CH ₃	-0,21	-0,02	0



Für Methylen-Protonen gilt die Regel von Shoolery : $\delta_H = 0,23 + I_x + I_y$

Für Benzol-Protonen gilt: $\delta_H = 7,27 + \sum I$ → 7,27 ist die ^1H -chemische Verschiebung der Benzolprotonen, I sind die Inkremente jeweils in ortho-, meta oder para-Stellung zum betrachteten H-Atom.

Beispiel Ethoxytoluen



1. Berechnung der chemischen Verschiebung der $-\text{CH}_2$ -Protonen:

Nutzung der Inkremente I_x : $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$ (3,23) und I_y : $-\text{CH}_3$ (0,47)

Nach der Regel von Shoolery gilt:

$$\delta_H = 0,23 + I_x + I_y = 0,23 + 3,23 + 0,47 = 3,93 \text{ ppm (gemessen: 3,98 ppm)}$$

2. Berechnung der chemischen Verschiebung der aromatischen H (Signal 5, „linkes“ H):

Nutzung der Inkremente I_{ortho} : $-\text{CH}_3$ (-0,17) und I_{meta} : $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ (-0,11)

Die Protonen in ortho-, meta- und para-Stellung haben den Beitrag 0.

$$\text{Es gilt: } \delta_H = 7,27 + \sum I = 7,27 - 0,17 - 0,11 = 6,99 \text{ ppm (gemessen: 7,05 ppm)}$$

3. Berechnung der chemischen Verschiebung der aromatischen H (Signal 4, „rechtes“ H):

Nutzung der Inkremente I_{ortho} : $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ (-0,47) und I_{meta} : $-\text{CH}_3$ (-0,09)

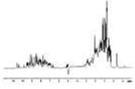
Die Protonen in ortho-, meta- und para-Stellung haben den Beitrag 0.

$$\text{Es gilt: } \delta_H = 7,27 + \sum I = 7,27 - 0,47 - 0,09 = 6,71 \text{ ppm (gemessen: 6,79 ppm)}$$

Auswertung

Die gemessenen und berechneten chemischen Verschiebungen zeigen eine recht gute Übereinstimmung.

Mittels der Berechnung der chemischen Verschiebung kann die Entscheidung getroffen werden, welche der jeweils zwei aromatischen Protonen welchem Signal zuzuordnen sind. Sowohl die CH_3 - als auch die $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ -Gruppe haben eine abschirmende Wirkung auf die Protonen des Benzolringes, wobei die direkt benachbarten H-Atome mehr von der jeweiligen Gruppe beeinflusst werden als die in meta-Stellung dazu befindlichen. Da weiterhin der Einfluss der $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ -Gruppe grösser ist als der der CH_3 -Gruppe, ist $\delta^\circ \text{Signal 4, rechtes H} < \delta^\circ \text{Signal 5, linkes H}$



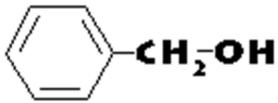
Aufgabe zu Inkrement-Systemen

Berechnen Sie mit Hilfe von Inkrementen die ^1H -chemischen Verschiebungen der Methylen-Protonen von folgenden Verbindungen! Nutze dafür die Tabelle auf der Seite x!

1. Aufgabe



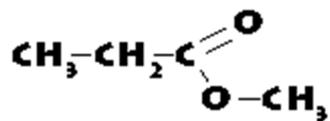
2. Aufgabe

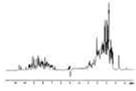


3. Aufgabe



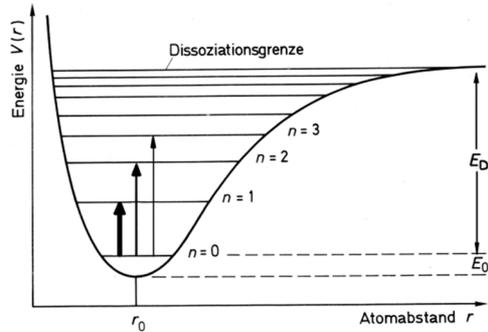
4. Aufgabe





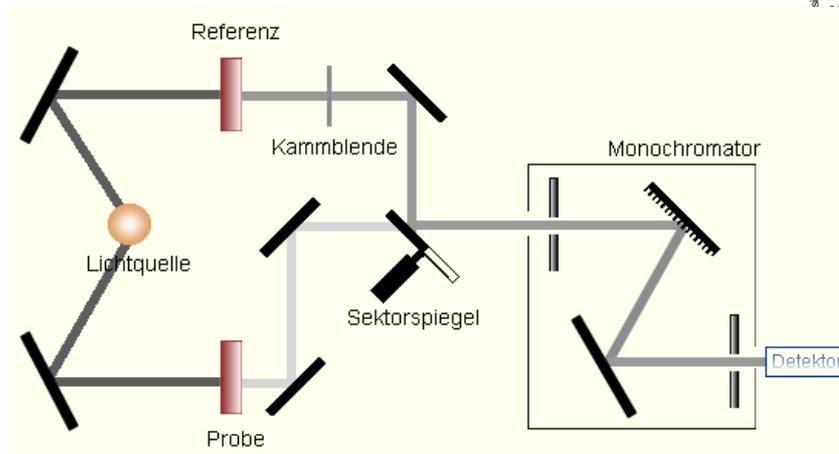
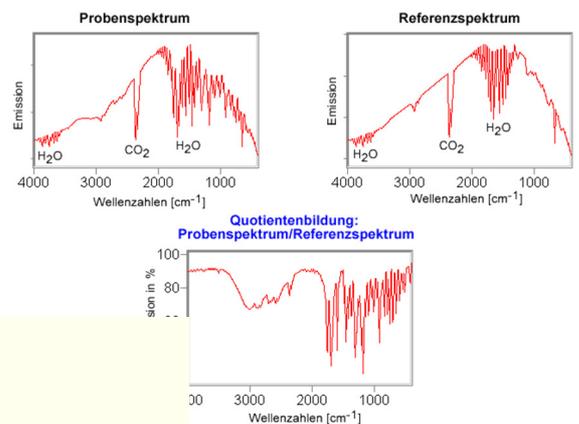
Die **Schwingungsenergien** von Bindungslängen (und -winkeln) sind nicht beliebig, sondern - wie die elektronischen Zustände - **gequantelt**.

Quantenmechanik : nur diskrete (gequantelte) Energie- resp. Schwingungszustände!

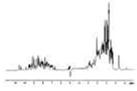


11.4.2 Wie wird ein IR-Spektrum erhalten⁴

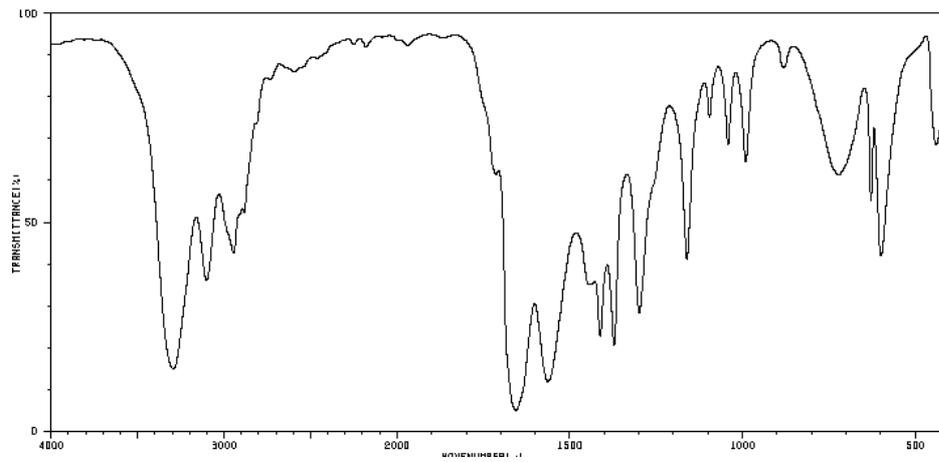
Die Strahlung der IR-Quelle wird in zwei Strahlen aufgespalten. Ein Strahl passiert die Referenz (z.B. leere Küvette), der andere Strahl geht durch die Probe. Durch einen Sektorspiegel wird abwechselnd der Referenzstrahl und der Probenstrahl auf den Detektor geleitet. Die Quotientenbildung (Probenspektrum / Referenzspektrum) erfolgt heute auf elektronischem Weg. Die am Detektor auftreffende Referenz- und Probenstrahlung wird digitalisiert und im Computer verarbeitet.



⁴ Aus: http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/3/anc/ir_spek/ir_geraete.vlu/Page/vsc/de/ch/3/anc/ir_spek/ir_spektroskopie/ir_geraetetechnik/ir_8_4/zweistrahler_m35ht0101.vscml.html

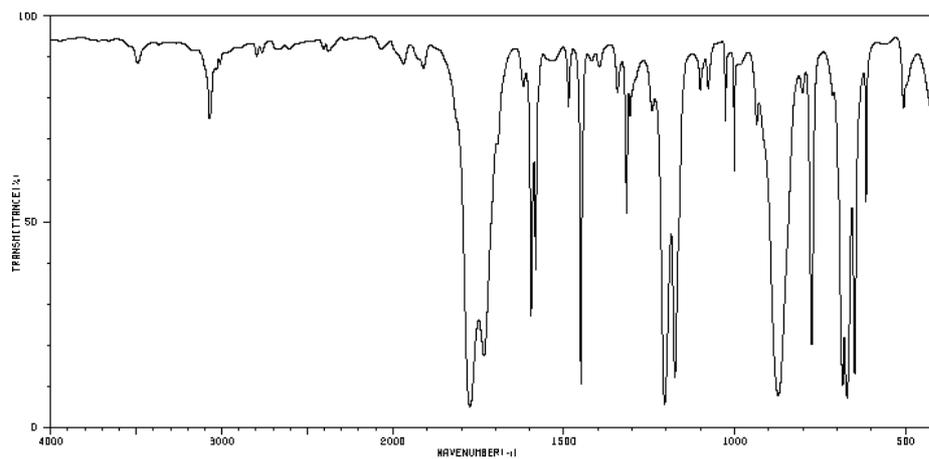


Beispiel 7: Summenformel: C_3H_7NO

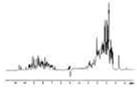


Interpretation:

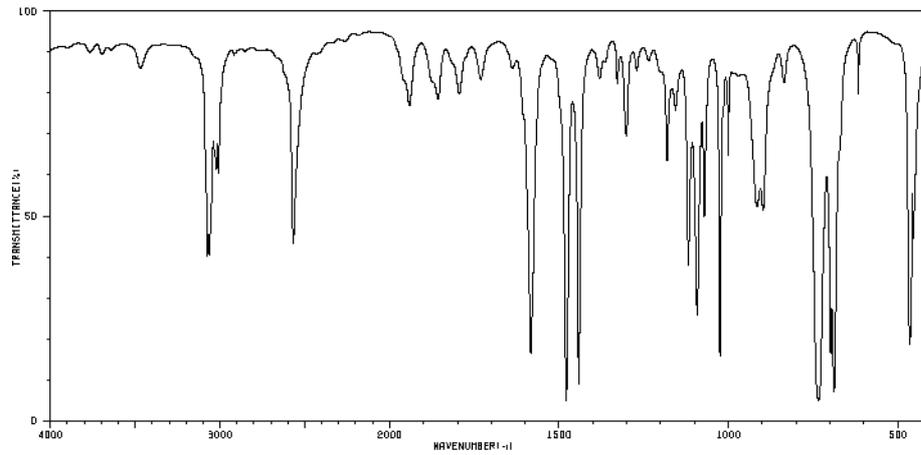
Beispiel 8: Summenformel: C_7H_5OCl



Interpretation:

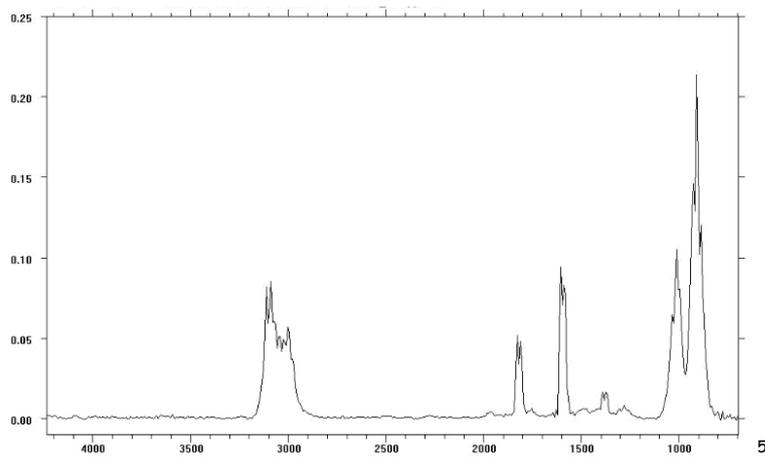


Beispiel 9: Summenformel: C_6H_6S



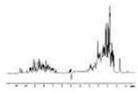
Interpretation:

Beispiel 10: Summenformel: C_4H_6

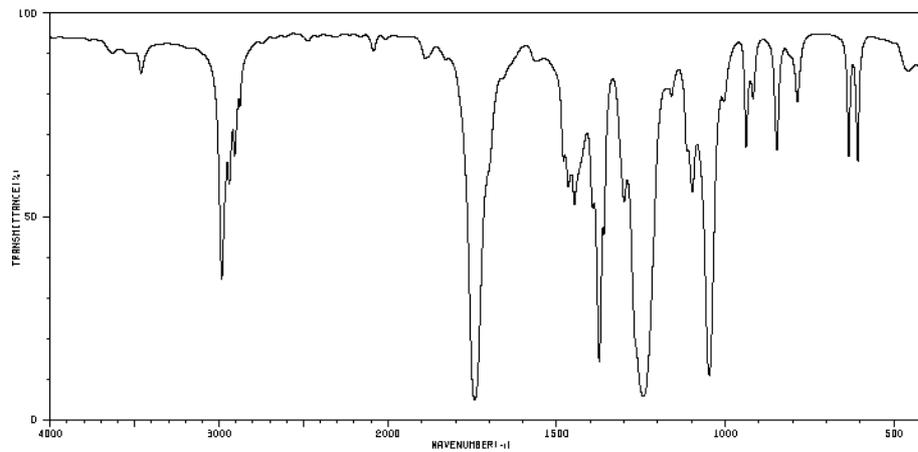


Interpretation:

⁵ From
<http://www.ansyco.de/IR-Spektren/index.html>

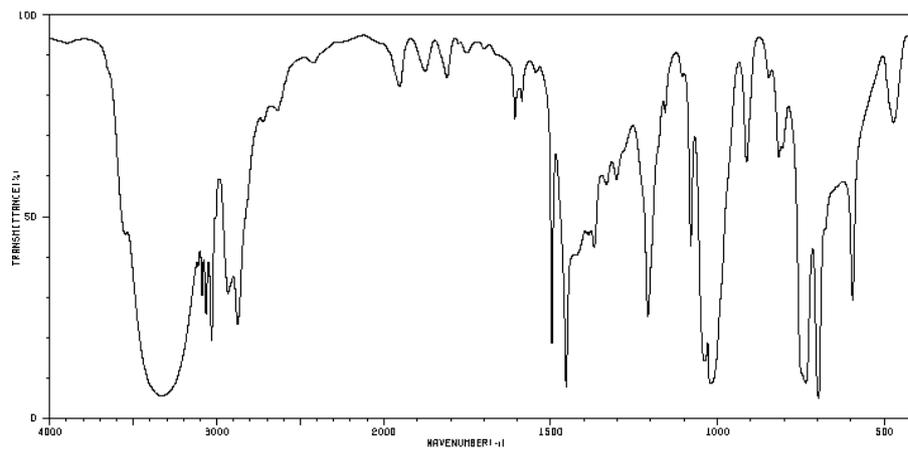


Beispiel 3: Summenformel: $C_4H_8O_2$



Interpretation:

Beispiel 4: Summenformel: C_7H_8O



Interpretation:

