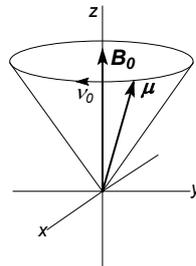


# 1 Grundbegriffe, Meßgrößen, Meßverfahren in Kürze

## 1.1 Chemische Verschiebung

Als *chemische Verschiebung* bezeichnet man die Abhängigkeit der Larmorfrequenz eines Kernspins von seiner chemischen Umgebung. Der Kernspin ist der mechanische Drehimpuls des Atomkerns, die Larmorfrequenz seine Präzessionsfrequenz im statischen Magnetfeld (Abb. 1.1). Sie ist der Kraftflußdichte  $B_0$  des Magnetfelds proportional ( $\nu_0/B_0 = \text{const.}$ )<sup>1-3</sup>. Praktischerweise bezieht man die chemische Verschiebung z.B. der *Protonen* auf den Standard Tetramethylsilan [TMS,  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ ] und nicht auf das Proton  $\text{H}^+$ , d.h. man mißt die Frequenzdifferenz (Hz) zum Signal des Standards (Tetramethylsilan, TMS, für  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR) und teilt diese durch den der Kraftflußdichte  $B_0$  des Magnetfelds proportionalen Absolutwert der Larmorfrequenz des Standards (z.B. 400 MHz für die Protonen und 100 MHz für die  $^{13}\text{C}$ -Kerne des TMS im Falle eines 400 MHz-Spektrometers mit  $B_0 = 9.4$  Tesla). Der Quotient definiert den vom Magnetfeld unabhängigen  $\delta$ -Wert der *chemischen Verschiebung*. Dabei wird eine Frequenzdifferenz in Hz durch eine Frequenz in MHz geteilt; da sich beide Frequenzen wie 1:10<sup>6</sup> verhalten, wird  $\delta$  oft in ppm (part per million) angegeben.



**Abb. 1.1.** Kernpräzession: Kernladung und Kernspin verleihen Atomkernen wie Protonen und Kohlenstoff-13 ein magnetisches Moment. Der Vektor  $\mu$  des magnetischen Moments präzessiert im statischen Magnetfeld mit der Larmor-Frequenz  $\nu_0$  um die Richtung des magnetischen Kraftflußdichte-Vektors  $B_0$

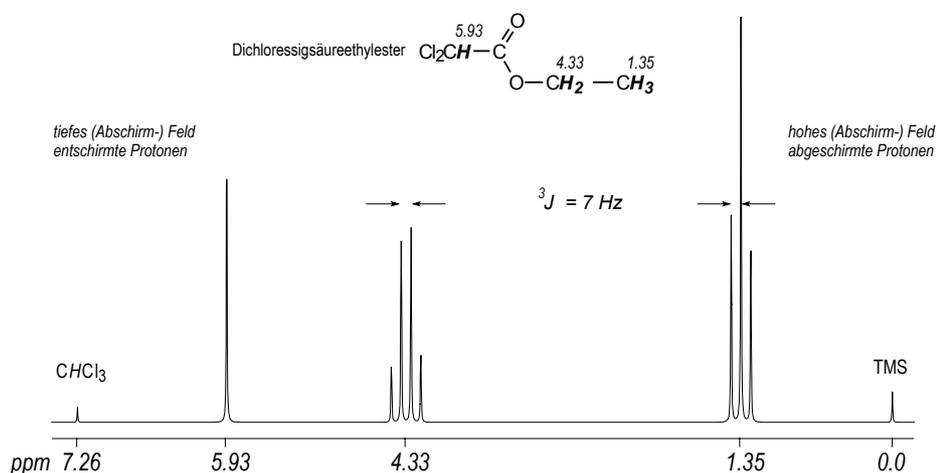
Ursache der chemischen Verschiebung ist u.a. die *Abschirmung* der Kernspins im Molekül durch die Elektronenhülle. Die Elektronen erzeugen ein *Abschirmfeld*, das dem äußeren Magnetfeld entgegengerichtet ist, daher die Präzessionsfrequenz der Kernspins, also ihre chemische Verschiebung verkleinert. Man bezeichnet einen Atomkern (z.B. ein Proton) mit kleiner Verschiebung als *abgeschirmt* (hohes Abschirmfeld); ein Kern mit großer Verschiebung ist dagegen *entschirmt* (kleines oder tiefes Abschirmfeld, Abb. 1.2).

## 1.2 Spin-Spin-Kopplung und Kopplungskonstanten

Die *indirekte* oder *skalare Spin-Spin-Kopplung* von Kernspins über kovalente Bindungen verursacht die Aufspaltung von NMR-Signalen zu Multipletts in der hochauflösenden NMR-Spektros-

kopie gelöster Verbindungen. Die *direkte* oder *dipolare Kopplung* zwischen Kernspins *durch den Raum* wird nur in der Festkörper-Kernresonanz beobachtet. In Lösung mittelt die Molekülbewegung diese Kopplung aus.

Die *Kopplungskonstante* ist in Spektren erster Ordnung (Abschn. 1.4) der Frequenzabstand  $J$  in Hz von zwei Multiplättübergängen. Im Gegensatz zum Frequenzbetrag der chemischen Verschiebung hängt die Kopplungskonstante nicht von der Magnetfeldstärke ab (Beispiel: Abb. 2.7). In der hochauflösenden NMR unterscheidet man zwischen Kopplungen über eine Bindung ( $^1J$  oder einfach  $J$ , *unmittelbare Kopplungen*) und mehrere Bindungen, z.B. über zwei ( $^2J$ , *geminale* Kopplungen), drei ( $^3J$ , *vicinale* Kopplungen), vier und fünf Bindungen ( $^4J$  und  $^5J$ , *Fernkopplungen*). Die  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_3$ -Protonen der Ethyl-Gruppe des Dichloressigsäureethylesters in Abb. 1.2 sind z.B. durch *drei* Bindungen getrennt; ihre (*vicinale*) Kopplungskonstante beträgt  $^3J = 7 \text{ Hz}$ .



**Abb. 1.2.**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des Dichloressigsäureethylesters ( $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ , 80 MHz). Das Proton der  $\text{CHCl}_3$ -Gruppe ist weniger abgeschirmt (stärker entschirmt) als die Protonen der  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_3$ -Reste

### 1.3 Signalmultiplizität (Multiplletts)

Die *Signalmultiplizität* in NMR-Spektren erster Ordnung (Abschn. 1.4) ist der Aufspaltungsgrad eines NMR-Signals infolge der Spin-Spin-Kopplung. Signale ohne erkennbare Aufspaltung bezeichnet man als *Singulett* ( $s$ ), solche mit *zwei-, drei-, vier-, fünf-, sechs-, siebenfacher* Aufspaltung als *Dubletts* ( $d$ ), *Tripletts* ( $t$ ), *Quartetts* ( $q$  Abb. 1.2, 1.3), *Quintetts* ( $qui$ ), *Sextetts* ( $sxt$ ) und *Septetts* ( $sep$ ), aber nur, wenn die einzelnen Signale des Multiplletts gleichen Abstand besitzen, also nur *eine* Kopplungskonstante beteiligt ist. Verursachen *zwei* bzw. *drei* *verschiedene* Kopplungskonstanten ein Multipllett, so handelt es sich um ein *Doppeldublett* ( $dd$ ) bzw. *Dreifachdublett* ( $ddd$ , Abb.1.3). Sind die beiden Kopplungskonstanten eines Doppeldubletts zu ähnlich ( $J_1 \sim J_2$ ), so überlappen die mittleren Signale; man beobachtet ein "*Pseudotriplett*" (" $t$ ", Abb. 1.3).

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Dichloressigsäureethylesters (Abb. 1.2) zeigt z.B. ein Triplet für die  $\text{CH}_3$ -Gruppe (zwei *vicinale H*), ein Quartett für die  $\text{OCH}_2$ -Gruppe (drei *vicinale H*) und ein Singulett für das  $\text{CHCl}_2$ -Fragment (kein *vicinales H* als Kopplungspartner).

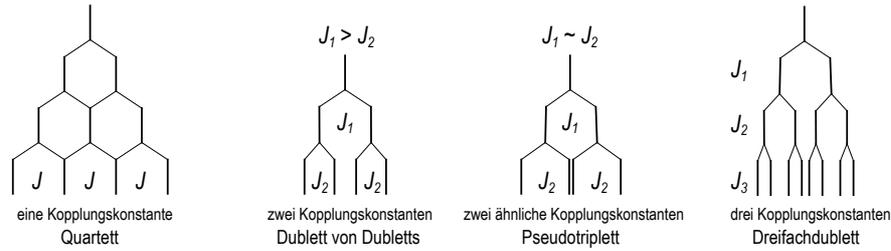


Abb. 1.3. Quartett, Doppeldublett, Pseudotriplett und Dreifachdublett (Dublett von Dubletts von Dubletts)

### 1.4 Spektren erster und höherer Ordnung

*Multipletts* erster Ordnung liegen vor, wenn die Kopplungskonstante klein im Vergleich zur Verschiebungsdifferenz der Kopplungspartner ist ( $\nu_X - \nu_A \gg J_{AX}$ ). Man spricht dann von  $A_mX_n$ -Systemen, wobei Kern  $A$  die kleinere, Kern  $X$  die deutlich größere Verschiebung zugeordnet wird. Ein  $AX$ -System (Abb. 1.4) besteht aus dem  $A$ -Dublett und dem  $X$ -Dublett mit der gemeinsamen Kopplungskonstanten  $J_{AX}$ .

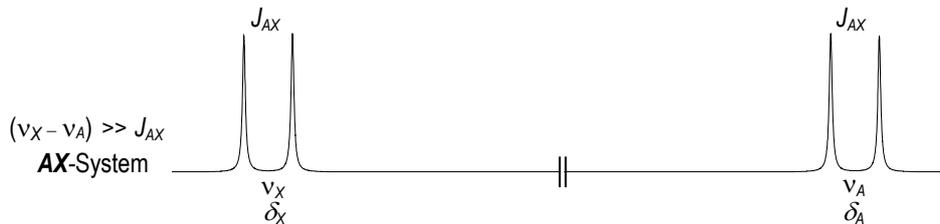


Abb. 1.4. Zweispinsystem vom Typ  $AX$  mit großer Verschiebungsdifferenz im Vergleich zur Kopplungskonstanten (schematisch)

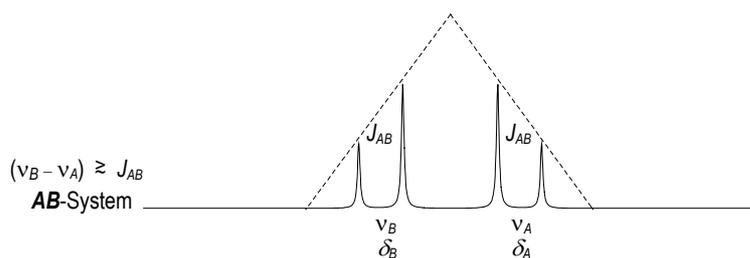
n = 0	Singulett								1
1	Dublett							1	: 1
2	Triplet							1	: 2 : 1
3	Quartett							1	: 3 : 3 : 1
4	Quintett							1	: 4 : 6 : 4 : 1
5	Sextett							1	: 5 : 10 : 10 : 5 : 1
6	Septett							1	: 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1

Abb. 1.5. Relative Intensitätsverhältnisse von Multipletts erster Ordnung (Pascalsches Zahlendreieck)

*Multiplizitätsregeln* gelten für Spektren erster Ordnung ( $A_mX_n$ -Systeme):  $n_X$  koppelnde Kernspins  $X$  mit Kernspin-Quantenzahl  $I = 1/2$  bewirken eine  $(n_X+1)$ -fache Aufspaltung des  $A$ -Signals; die Intensitäten der einzelnen Signale eines Multipletts erster Ordnung folgen dem Pascalschen Zahlendreieck (Abb. 1.5). Die Protonen der Ethyl-Gruppe in Dichloressigsäureethylester (Abb. 1.2) bilden z.B. ein  $A_3X_2$ -System mit der Kopplungskonstanten  $^3J_{AX} = 7 \text{ Hz}$ ; die  $A$ -Protonen (mit der kleineren Verschiebung) spalten in ein Triplet  $t$  auf (zwei *vicinale* Protonen  $X$ ,  $n_X+1 = 3$ ); die  $X$ -Protonen bilden wegen der drei *vicinalen*  $A$ -Protonen ein Quartett ( $n_A+1 = 4$ ). Für  $n_X$  koppelnde Kernspins mit beliebigen Kernspinquantenzahlen  $I_X$  zeigt das  $A$ -Signal eine  $(2n_XI_X+1)$ -fache Aufspaltung (Beispiel: Abb. 1.9).

*Multipletts (Spektren) höherer Ordnung* liegen vor, wenn die Kopplungskonstante die Größenordnung der Verschiebungsdifferenz der Kopplungspartner erreicht. Man spricht dann von  $A_mB_n$ -Systemen, wobei Kern  $A$  die kleinere, Kern  $B$  die größere Verschiebung zugeordnet wird.

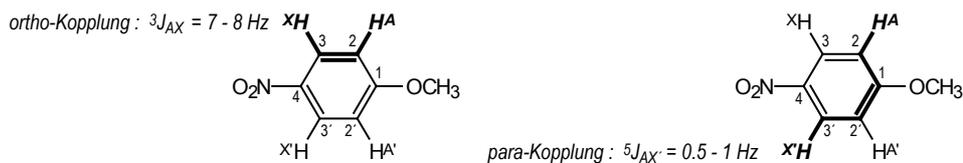
Ein  $AB$ -System (Abb. 1.6) besteht z.B. aus dem  $A$ -Dublett und dem  $B$ -Dublett mit der gemeinsamen Kopplungskonstanten  $J_{AB}$ , wobei die äußeren Signale beider Dubletts geschwächt, die inneren verstärkt werden. Man spricht vom  $AB$ -Effekt, einem zum Zentrum des  $AB$ -Systems symmetrischen "Dacheffekt". Dieser wird in Protonen-NMR-Spektren beobachtet (Abb. 1.2, Ethyl-Quartett und Triplet), wenn die Magnetfeldstärke der Bedingung ( $\nu_X - \nu_A \gg J_{AX}$ ) nicht hinreichend genügt. Die chemischen Verschiebungen  $\nu_A$  und  $\nu_B$  entsprechen dann nicht mehr den Zentren sondern den Schwerpunkten der beiden Dubletts; sie nähern sich den intensiveren inneren Signalen.



**Abb. 1.6.** Zweispinsystem vom Typ  $AB$  mit kleiner Verschiebungsdifferenz im Vergleich zur Kopplungskonstanten (schematisch)

## 1.5 Chemische und magnetische Äquivalenz

*Chemische Äquivalenz:* Atomkerne in gleicher chemischer Umgebung sind chemisch äquivalent, zeigen daher dieselbe chemische Verschiebung. Die 2,2'- und 3,3'-Protonen eines 1,4-disubstituierten Benzen-Rings sind z.B. aus Gründen der Molekülsymmetrie chemisch äquivalent.



*Magnetische Äquivalenz:* Chemisch äquivalente Atomkerne sind magnetisch äquivalent, sofern sie mit allen anderen Kernspins des Moleküls dieselben Kopplungskonstanten aufweisen. Die 2,2'-(AA'-) und 3,3'-(X,X'-)Protonen eines 1,4-disubstituierten Benzen-Rings wie 4-Nitroanisol sind z.B. magnetisch nicht äquivalent, weil das 2-Proton *A* mit dem 3-Proton *X* eine *ortho*- (etwa 7-8 Hz), mit dem 3'-Proton *X'* dagegen eine *para*-Kopplung (etwa 0.5 bis 1 Hz) aufweist. Man spricht daher weder von einem  $A_2X_2$ - noch von einem  $(AX)_2$ -, sondern von einem  $AA'XX'$ -System (Beispiel: Abb. 2.6). Das  $^1H$ -NMR-Spektrum ist in diesem Fall nicht erster Ordnung; ebensowenig gelten die Multiplizitätsregeln. Die Methyl-Protonen des Dichloressigsäureethylesters (Abb. 1.2) sind dagegen chemisch und magnetisch äquivalent, da die  $^3J_{HH}$ -Kopplungskonstanten von den geometrischen Beziehungen mit den  $CH_2$ -Protonen abhängen, und diese sich wegen der Rotation um die CC-Einfachbindung zum gleichen Wert für alle  $CH_3$  ausmitteln; sie sind der  $A_3$ -Teil eines  $A_3X_2$ -Systems, das eine Ethoxy-Gruppe ( $CH^A_3-CH^X_2-O-$ ) im  $^1H$ -NMR-Spektrum kennzeichnet.

## 1.6 Fourier-Transform-(FT-)NMR-Spektren

Es gibt zwei elementare Meßverfahren der hochauflösenden NMR-Spektroskopie<sup>2-6</sup>. Bei der älteren *CW-Technik* wird der Frequenzbereich der chemischen Verschiebung eines Kerns (meist  $^1H$ ) durch eine kontinuierlich zunehmende (oder abnehmende) Radiofrequenz abgetastet (*Continuous Wave* oder *Frequency-Sweep* = Frequenz-Abtast-Verfahren). Die Abtastzeiten sind lang; typisch sind 2 Hz/s oder 500 s für einen Verschiebungsbereich von 1000 Hz entsprechend 10 ppm bei 100 MHz-Protonen-NMR-Spektren. Diese monochromatische Anregung kostet viel Zeit.

Bei der *FT-Technik* wird der gesamte Frequenzbereich gleichzeitig durch einen Radiofrequenzimpuls angeregt. Dabei baut sich in der Probe eine Quermagnetisierung auf. Diese klingt nach Ende des anregenden Impulses (im Idealfall vollständiger Feldhomogenität) exponentiell mit der Zeitkonstanten  $T_2$  der Spin-Spin-Relaxation ab. Das zugehörige NMR-Signal ist für ein Einspin-System eine exponentiell zerfallende Wechselspannung, der "*FID*" (*free induction decay*); Mehrspinsysteme geben eine exponentiell abklingende Interferenz mehrerer Wechselspannungen, das *Impulsinterferogramm* (Abb. 1.7). Die Frequenzen der Wechselspannungen sind die Differenzen zwischen den einzelnen Larmorfrequenzen der Kerne und der Trägerfrequenz des anregenden Impulses. Die *Fourier-Transformation* (FT) des Impulsinterferogramms mit Hilfe eines Rechners (Rechenzeit weniger als eine Sekunde pro Interferogramm) ergibt das Spektrum der Larmorfrequenzen, also das *FT-NMR-Spektrum* der beobachteten Kernsorte (Abb. 1.7).

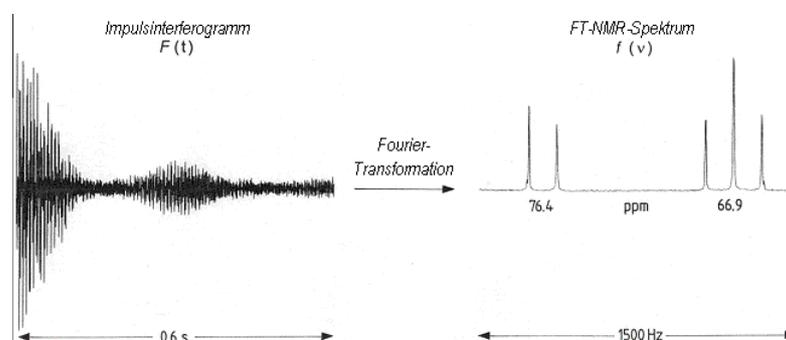


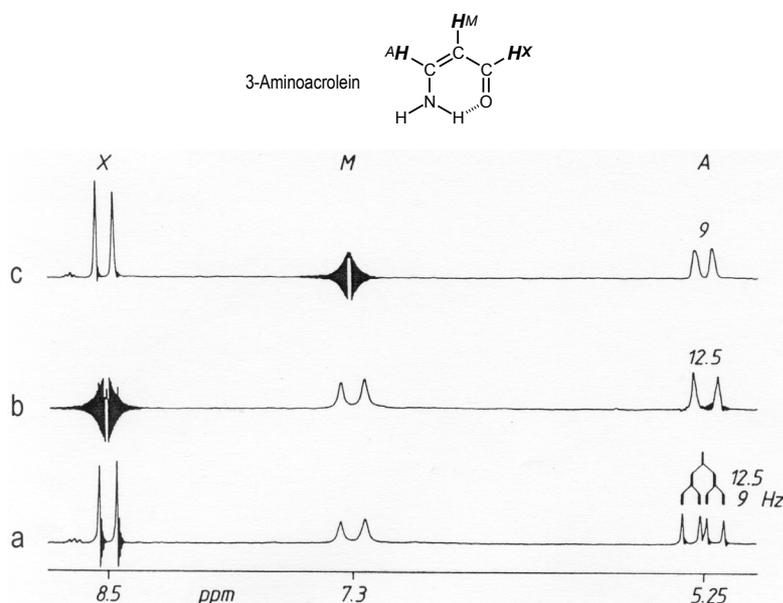
Abb. 1.7. Impulsinterferogramm und FT- $^{13}C$ -NMR Spektrum des Glycerols,  $(DOCH_2)_2CHOD$ ,  $[D_2O, 25^\circ C, 100 MHz]$

Hauptvorteil der FT-Technik ist der geringe Meßzeitaufwand (etwa eine Sekunde pro Interferogramm). Innerhalb kurzer Zeit können viele Einzelinterferogramme unter Herausmittlung des elektronischen Rauschens kohärent addiert werden (*FID-Akkumulation*), so daß die FT-Methode auch für weniger empfindliche NMR-Sonden mit geringem natürlichem Vorkommen ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ) die Methode der Wahl ist. Von wenigen Ausnahmen abgesehen (Abb. 1.8, 2.19 und 2.25) sind alle Spektren diese Buches FT-NMR-Aufnahmen.

## 1.7 Spin-Entkopplung

*Spin-Entkopplung (Doppelresonanz)* ist ein NMR-Experiment, bei dem im einfachsten Fall des *AX*-Systems die Aufspaltung des *A*-Signals infolge der  $J_{AX}$ -Kopplung durch Einstrahlung einer zweiten Radiofrequenz in Resonanz mit der Larmorfrequenz des *X*-Kernes zum Kollaps gebracht wird. Das *A*-Signal erscheint dann als Singulett; am Ort des *X*-Signals beobachtet man eine Interferenz zwischen der *X*-Larmorfrequenz und der Entkopplungsfrequenz. Sind *A* und *X* Kerne der gleichen Art (z.B. Protonen), so spricht man von *selektiver homonuclearer Entkopplung*. Sind *A* und *X* verschieden, z.B. Kohlenstoff-13 und Protonen, so handelt es sich um eine *heteronucleare Entkopplung*.

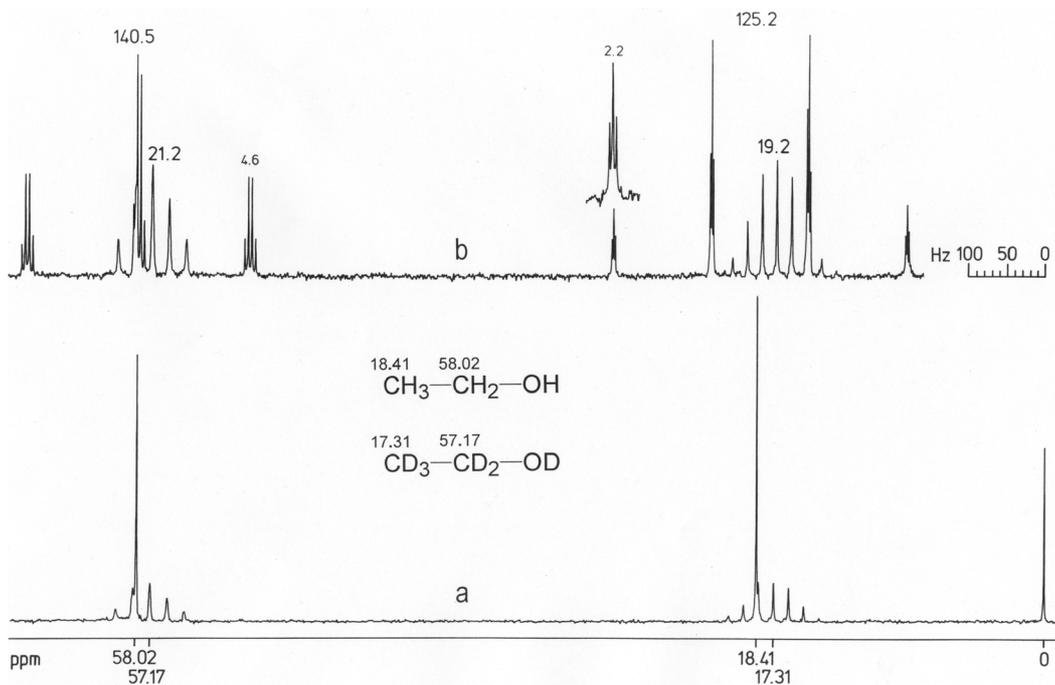
Abb. 1.8 illustriert homonucleare Entkopplungsexperimente mit den *CH*-Protonen des 3-Aminoacroleins, die ein *AMX*-System bilden (Abb. 1.8 a). Entkopplung des Aldehyd-Protons *X* (Abb. 1.8 b) vereinfacht das Spektrum zum *AM*-System mit  $^3J_{AM} = 12.5 \text{ Hz}$ ; Entkopplung des *M*-Protons (Abb. 1.8 c) vereinfacht zum *AX*-System mit  $^3J_{AX} = 9 \text{ Hz}$ . Man erkennt auf diese Weise die Verknüpfung (Konnektivitäten) der Protonen im Molekül.



**Abb. 1.8.** Homonucleare Entkopplung der *CH*-Protonen des 3-Aminoacroleins ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $90 \text{ MHz}$ ). (a)  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum; (b) Entkopplung bei  $\delta_{\text{H}} = 8.5$ ; (c) Entkopplung bei  $\delta_{\text{H}} = 7.3$ . Anstelle des entkoppelten Signals in (b) und (c) werden infolge der Überlagerung zweier ähnlicher Frequenzen Schwebungsinterferenzen beobachtet

In der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie werden drei Arten der heteronuclearen Spin-Entkopplung angewendet: Bei der *Protonen-Breitband-Entkopplung* von  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wird unselektiv durch ein Frequenzband entkoppelt, das den gesamten Bereich der Protonen-Verschiebungen umfaßt. Das Spektrum zeigt für die  $n$  nicht äquivalenten C-Atome eines Moleküls  $n$  Singulettssignale.

Abb. 1.9 demonstriert die Wirkung der Protonen-Breitband-Entkopplung auf das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum eines Gemischs aus Ethanol und Hexadeuterioethanol. Die  $\text{CH}_3$ - und  $\text{CH}_2$ -Signale des Ethanols erscheinen bei  $^1\text{H}$ -Breitbandentkopplung als intensive Singulett, während die  $\text{CD}_3$ - und  $\text{CD}_2$ -Signale der deuterierten Verbindung ihre Septett- bzw. Quintett-Struktur beibehalten: Deuterium wird wegen seiner wesentlich kleineren Larmorfrequenz von der  $^1\text{H}$ -Entkopplung nicht betroffen; ferner hat es die Kernspinquantenzahl  $I_D = 1$ ; die Anwendung der allgemeinen Multiplizitätsregel ( $2n_X I_X + 1$ ) nach Abschn. 1.5 gibt für  $\text{CD}$ -,  $\text{CD}_2$ - und  $\text{CD}_3$ -Gruppen Triplets, Quintetts und Septetts. Die relativen Intensitäten dieser Multipletts folgen nicht dem Pascalschen Zahlen-dreieck (1:1:1-Triplett für  $\text{CD}$ , 1:3:4:3:1-Quintett für  $\text{CD}_2$  und 1:3:6:7:6:3:1-Septett für  $\text{CD}_3$ ).

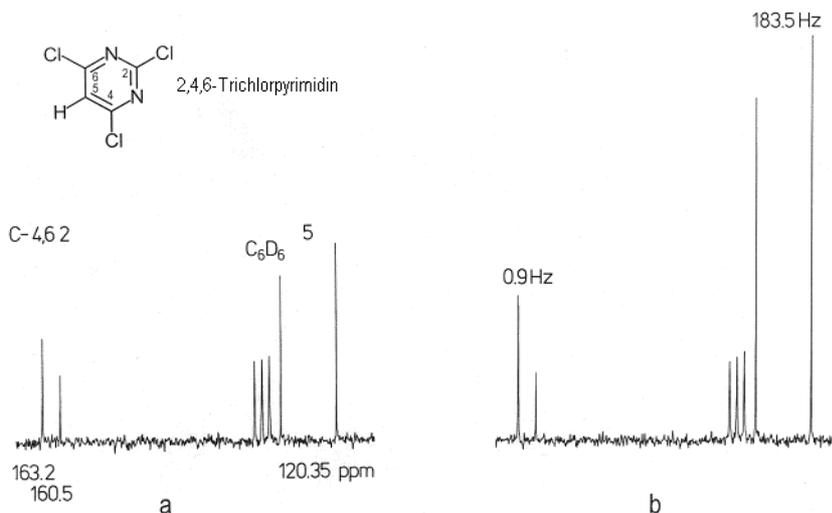


**Abb. 1.9.**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren einer Lösung von Ethanol in Hexadeuterioethanol [27:75 v/v, 25 °C, 20 MHz]. (a)  $^1\text{H}$ -breitbandentkoppelt; (b) ohne Entkopplung. Der Deuterium-Isotopieeffekt  $\delta_{\text{CH}} - \delta_{\text{CD}}$  auf die  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen beträgt 1.1 bzw. 0.85 ppm für Methyl und Methylen-C-Atome

Bei der *selektiven Protonen-Entkopplung* von  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wird die Präzession eines bestimmten Protons entkoppelt. Das mit diesem Proton verknüpfte C-Atom erscheint dann als intensives Singulett. Für alle anderen C-Atome herrschen dagegen die Bedingungen der off-resonance-Entkopplung; dabei rücken die Signale eines jeden  $\text{CH}$ -Multipletts enger zusammen, wobei sich die durch das Pascalsche Dreieck gegebenen Intensitätsverhältnisse ändern: Äußere Multiplettsig-

nale werden schwächer, innere stärker. Die *selektive  $^1\text{H}$ -Entkopplung* von  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren war vor Entwicklung zweidimensionaler *CH*-Korrelationsexperiments (Abschn. 2.2.8) die Methode zur Lokalisierung der *CH*-Bindungen eines Moleküls. *Off-Resonance-Entkopplung* der Protonen half vor der Verfügbarkeit besserer Methoden (Abschn. 2.2.3) bei der Erkennung von *CH*-Multiplizitäten.

Durch *gepulste Protonen-Entkopplung* ("*gated decoupling*", Entkopplung nur zwischen den FIDs) erhält man gekoppelte  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren, in denen der *Kern-Overhauser-Effekt* (Abschn. 1.9) die *CH*-Multiplets verstärkt. Die Methode wird angewendet, wenn *CH*-Kopplungskonstanten gefragt sind, weil die Multiplets der an Wasserstoff gebundenen C-Atome dabei mit erhöhter Intensität erscheinen (Abb. 1.10); auch die Signale nicht unmittelbar an *H* gebundener aber in zwei Bindungen Abstand zu einem *H*-Atom befindlicher C-Atome werden noch deutlich verstärkt, wie Abb. 1.10 am Beispiel der C-Atome in 4,6-Stellung des 2,4,6-Trichlorpyrimidins zeigt.

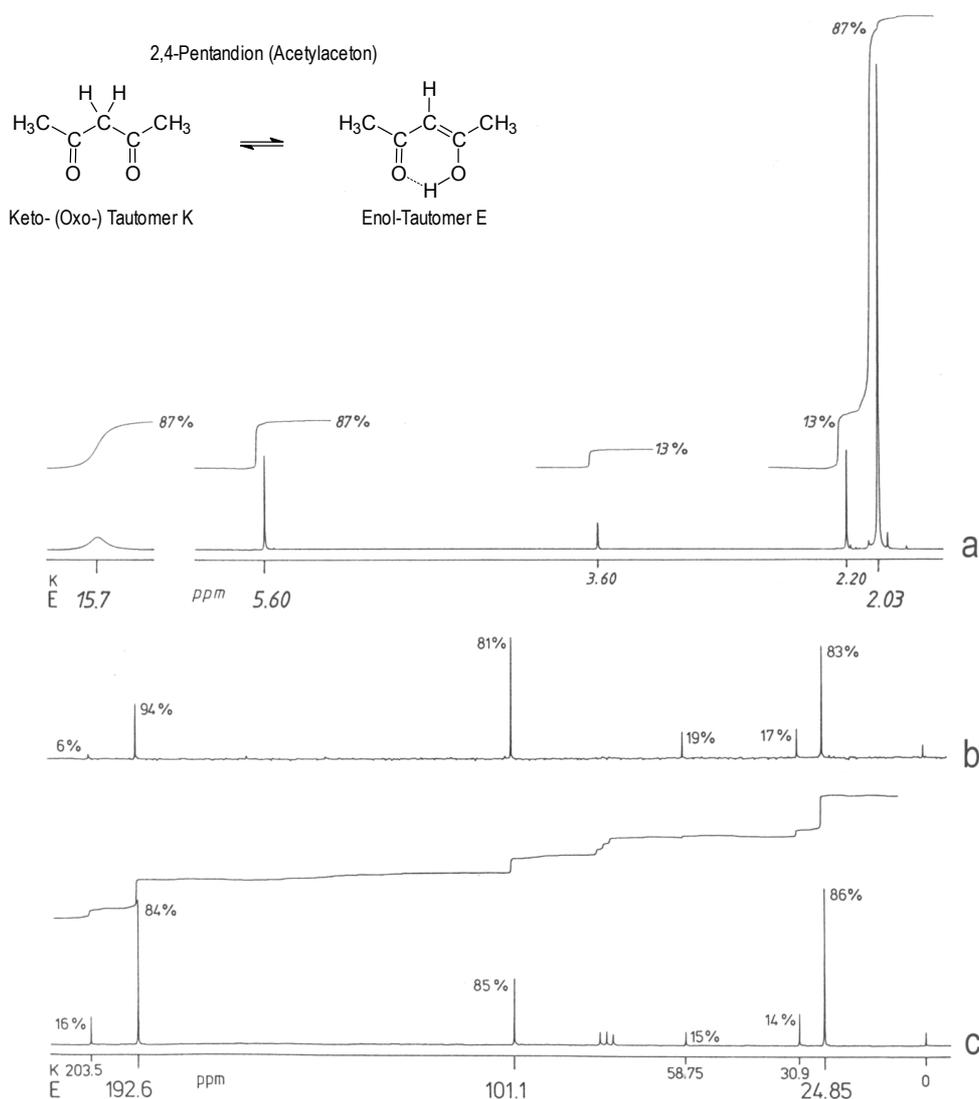


**Abb. 1.10.**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren des 2,4,6-Trichlorpyrimidins [ $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75% v/v 25 °C, 20 MHz]. (a)  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ohne Protonen-Entkopplung; (b) NOE-verstärktes gekoppeltes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (gated decoupling)

## 1.8 Kern-Overhauser-Effekt

Der *Kern-Overhauser-Effekt* (NOE von Nuclear Overhauser Effect) ist die Intensitätsänderung (Zu- oder Abnahme) von NMR-Signalen bei Entkopplungsexperimenten. Der maximal erreichbare NOE hängt in der hochauflösenden NMR im gelösten Zustand im wesentlichen von den gyromagnetischen Verhältnissen der Kopplungspartner ab, beträgt daher im homonuclearen Fall (*Protonen-Protonen-Kopplungen*) viel weniger als 0.5. Im häufigsten heteronuclearen Fall, bei der Protonenentkopplung von  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren, erreicht der NOE Werte bis zu 1.988, so daß sich die Signalintensität um das  $(1+1.988) =$  rund dreifache gegenüber dem Erwartungswert 1 erhöht. Von dieser NOE-Signalverstärkung profitiert man routinemäßig bei der Protonen-Breitbandentkopplung sowie bei der gepulsten  $^1\text{H}$ -Entkopplung von  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (Abb. 1.9, 1.10).

$^1\text{H}$ -NMR-Spektren können durch Ausmessen der Integral-Stufenhöhen quantitativ analysiert werden, wie Abb. 1.11 a am Beispiel des zu 87 % enolisierten 2,4-Pentandions zeigt. Die analoge Auswertung der  $^{13}\text{C}$ -Signalintegrale in  $^1\text{H}$ -entkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ist zu ungenau, weil die für jedes C-Atom in einem Molekül individuellen Kern-Overhauser-Effekte und Relaxationszeiten die Signalintensität beeinflussen. Entsprechend groß ist die Streuung der Werte (81-93 % Enol), wenn man das Oxo-Enol-Gleichgewicht des 2,4-Pentandions anhand der Integrale des  $^1\text{H}$ -entkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums analysiert (Abb. 1.11 b).



**Abb. 1.11.** NMR-Analyse der Keto-Enol-Tautomerie des 2,4-Pentandions [ $\text{CDCl}_3$ , 50% v/v, 25 °C, 60 MHz für  $^1\text{H}$ , 20 MHz für  $^{13}\text{C}$ ]. (a)  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum mit Integralen [Ergebnis: Keto : Enol = 13 : 87]; (b)  $^1\text{H}$ -breitbandentkoppeltes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum; (c) invers gepulst  $^1\text{H}$ -entkoppeltes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum mit Integralen [Ergebnis: Keto : Enol = 15 : 85 ( $\pm 1$ )]

Die inverse Methode der gepulsten Protonen-Entkopplung (*inverse gated decoupling*, Entkopplung nur während der FIDs) hilft hier weiter. Sie liefert  $^1\text{H}$ -breitbandentkoppelte  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren mit unterdrückten Kern-Overhauser-Effekten, so daß die Signalintensitäten besser vergleichbar werden, und die Oxo-Enol-Tautomerie des 2,4-Pentandions in Abb. 1.11 c präziser analysierbar wird.

## 1.9 Relaxation, Relaxationszeiten

*Relaxation* sind alle Vorgänge, welche die Boltzmann-Verteilung der Kernspins auf ihren Energieniveaus (Magnetisierung entlang der Feldrichtung) im statischen Magnetfeld regenerieren und die bei der NMR-Anregung ausgelöste Phasenkohärenz der Kernspins sowie die daraus resultierende Quermagnetisierung wieder abbauen.

*Spin-Gitter-Relaxation* ist der stetige (exponentielle) Aufbau oder die Regeneration der Boltzmann-Verteilung (Gleichgewichtsmagnetisierung) der Kernspins im statischen Magnetfeld. Das "Gitter" ist hier die molekulare Umgebung der Kernspins, mit welcher Energie ausgetauscht wird.

*Spin-Gitter-Relaxationszeit*  $T_1$  ist die für jeden Kernspin individuelle Zeitkonstante der Spin-Gitter-Relaxation. In der FT-NMR-Spektroskopie muß die Spin-Gitter-Relaxation mit den anregenden Impulsen "Schritt halten". Ist die Folge der anregenden Impulse zu schnell, z.B. schneller als  $3T_{1max}$  des "langsamsten" C-Atoms in der Kohlenstoff-13-Resonanz, so werden wegen der "außer Tritt" geratenen Spin-Gitter-Relaxation für die "langsamen" C-Atome verminderte Signalintensitäten beobachtet. Quartäre C-Atome geben sich aus diesen Gründen durch schwache  $^{13}\text{C}$ -Signale zu erkennen.

*Spin-Spin-Relaxation* ist (bei perfekter Feldhomogenität) der stetige (exponentielle) Abbau der durch NMR-Anregung erzeugten Quermagnetisierung (Phasenkohärenz der Kernspins). Sichtbar ist sie in Form des *freien Induktionszerfalls* ("FID" von free induction decay), des exponentiellen Zerfalls der im gepulsten NMR-Experiment erzeugten Quermagnetisierung auf null. Die Fourier-Transformation des FID-Signals (Impulsinterferogramm, Abb. 1.7) führt zum FT-NMR-Spektrum.

*Spin-Spin-Relaxationszeit*  $T_2$  ist die für jeden Kernspin individuelle Zeitkonstante der Spin-Spin-Relaxation (näherungsweise die Zeitkonstante des "FID"). Für kleine bis mittelgroße Moleküle im gelösten Zustand gilt  $T_2 \approx T_1$ .

Die Spin-Spin-Relaxationszeit  $T_2$  eines Kerns bestimmt nach der Unschärferelation die Halbwertsbreite des zugehörigen NMR-Signals (Breite des Signals bei halber Intensität). Je kleiner  $T_2$ , desto breiter das Signal. Je schneller die Molekülbewegung, desto größer  $T_1$  und  $T_2$  und desto schärfer die Signale ("*motional narrowing*"). Diese Faustregel gilt für kleine und mittelgroße Moleküle, wie sie in der Organischen Chemie am häufigsten vorkommen.

Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten entschlüsseln die Struktur eines Moleküls (Molekülstatik); Relaxationszeiten reflektieren seine Beweglichkeit (Moleküldynamik).