

NMR-Spektroskopie am Beispiel Campher

Mai 2003

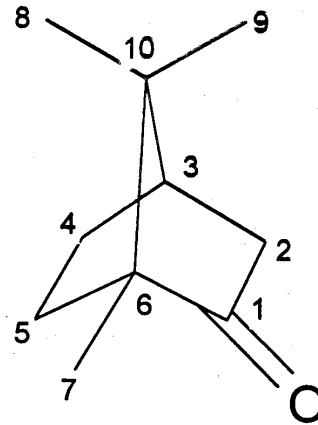
Das Problem

Zuordnung aller
Signale im ^{13}C -
Spektrum zum
zugehörigen
Kohlenstoffatom

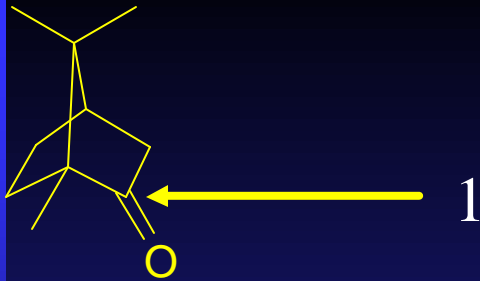
Welche Methoden
gibt es und wie
lange dauert die
Messung?

aus:

J. K. M. Sanders, B. K Hunter, „*Modern NMR Spectroscopy: A Guide For Chemists*“, Oxford University Press 1st Ed: 1987, 2nd Ed: 1994.



219.23:	Kohlenstoff-
57.58:	Kohlenstoff-
46.70:	Kohlenstoff-
43.21:	Kohlenstoff-
42.99:	Kohlenstoff-
29.85:	Kohlenstoff-
27.07:	Kohlenstoff-
19.72:	Kohlenstoff-
19.09:	Kohlenstoff-
9.21:	Kohlenstoff-

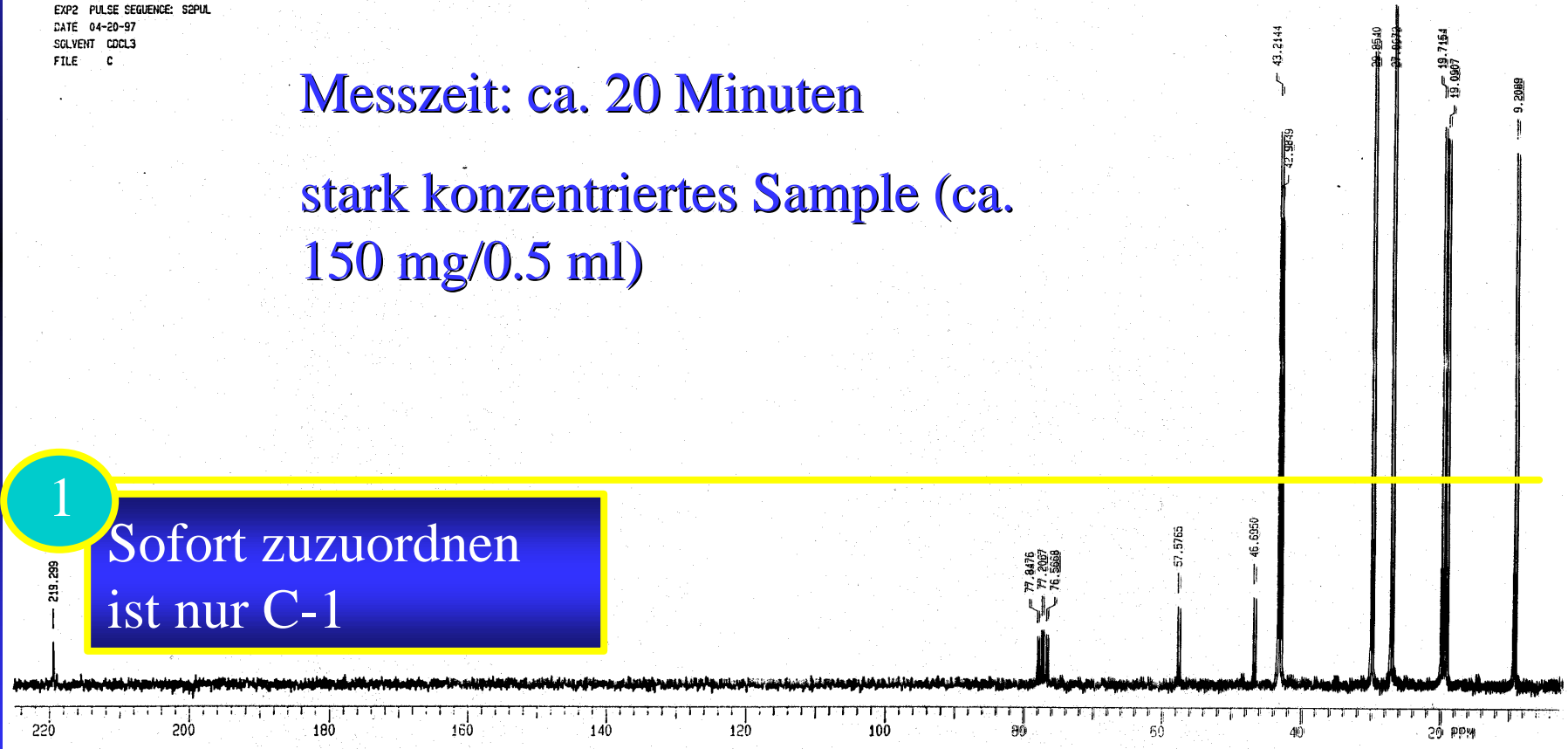


CAMPHER, 13C-SPEKTRUM, HALTZ ENTKOPPELT, 20.4.1997 256 SCANS

EXP2 PULSE SEQUENCE: S2PUL
 DATE 04-20-97
 SOLVENT CDCL3
 FILE C

Messzeit: ca. 20 Minuten
 stark konzentriertes Sample (ca.
 150 mg/0.5 ml)

1 Sofort zuzuordnen
 ist nur C-1



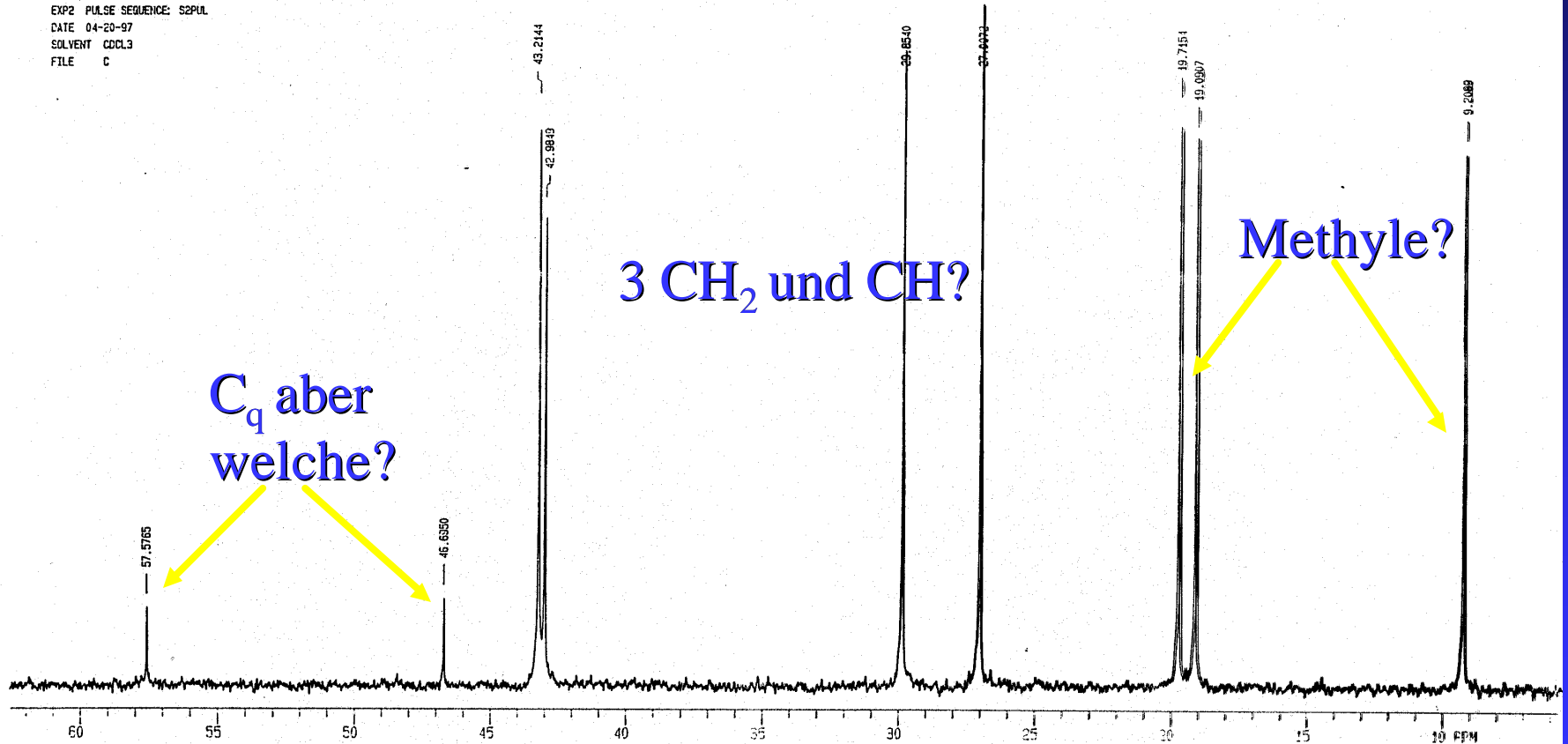


9 Signale im Aliphaten Bereich: welche sind CH_3 , CH_2 , CH , C_q ?

Wieso sind sie unterschiedlich hoch?

CAMPHER, 13C-SPEKTRUM, MALTZ ENTKOPPELT, 20.4.1997

EXP2 PULSE SEQUENCE: S2PUL
 DATE 04-20-97
 SOLVENT CDCL3
 FILE C



Gekoppeltes ^{13}C

Messzeit: ca. 45 Minuten

CAMPHER, ^{13}C SPEKTRUM GEKOPPELT, 400 SCANS, 20.4.1997

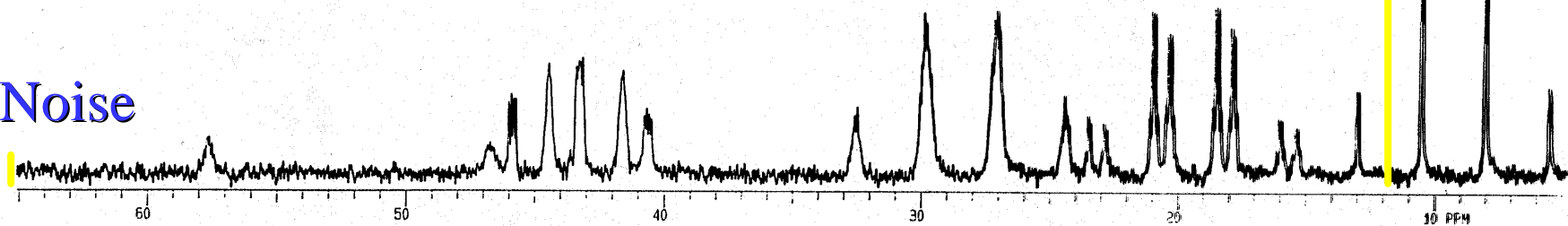
Ein gekoppeltes ^{13}C enthält sehr viel Information

die Messzeit ist aber sehr lange und das Überlappen von Signalen macht es schwer zu analysieren

Die gleiche Signalfäche verteilt sich auf viele Linien

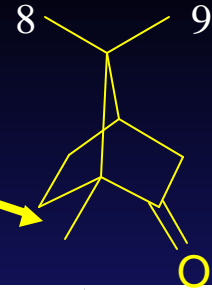
Signal

Noise



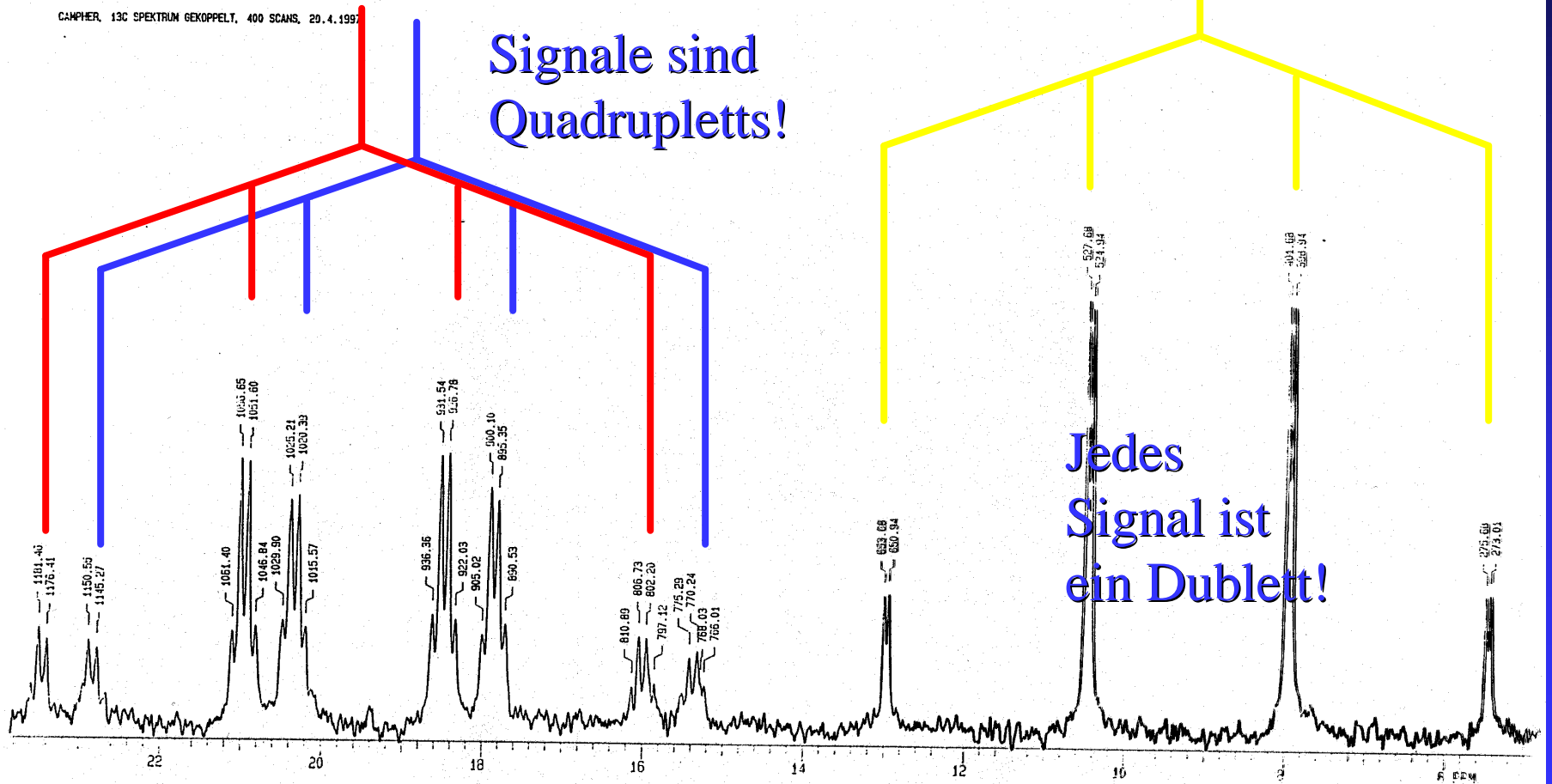
Methylregion des Campherspektrums

Brückenmethylgruppen:
welche ist welche? 8 + 9



CAMPHER, 13C SPEKTRUM GEKOPPELT, 400 SCANS, 20.4.1997

Signale sind
Quadrupletts!



Jedes
Signal ist
ein Dublett!

Gekoppeltes ^{13}C

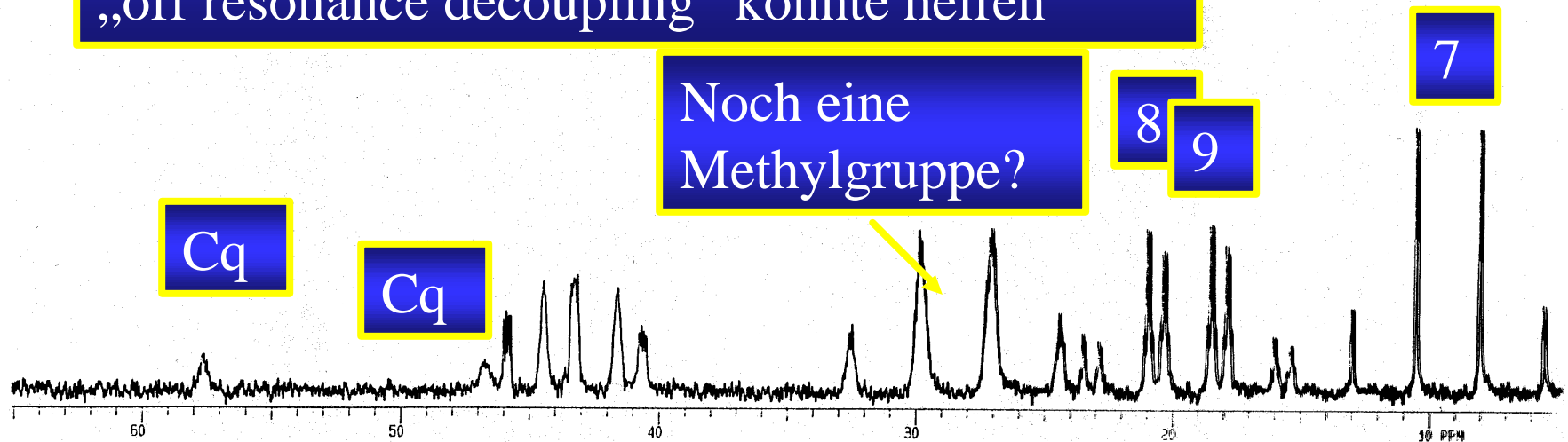


Ein Spektrum mit noch mehr C's wäre sehr schwer zu analysieren

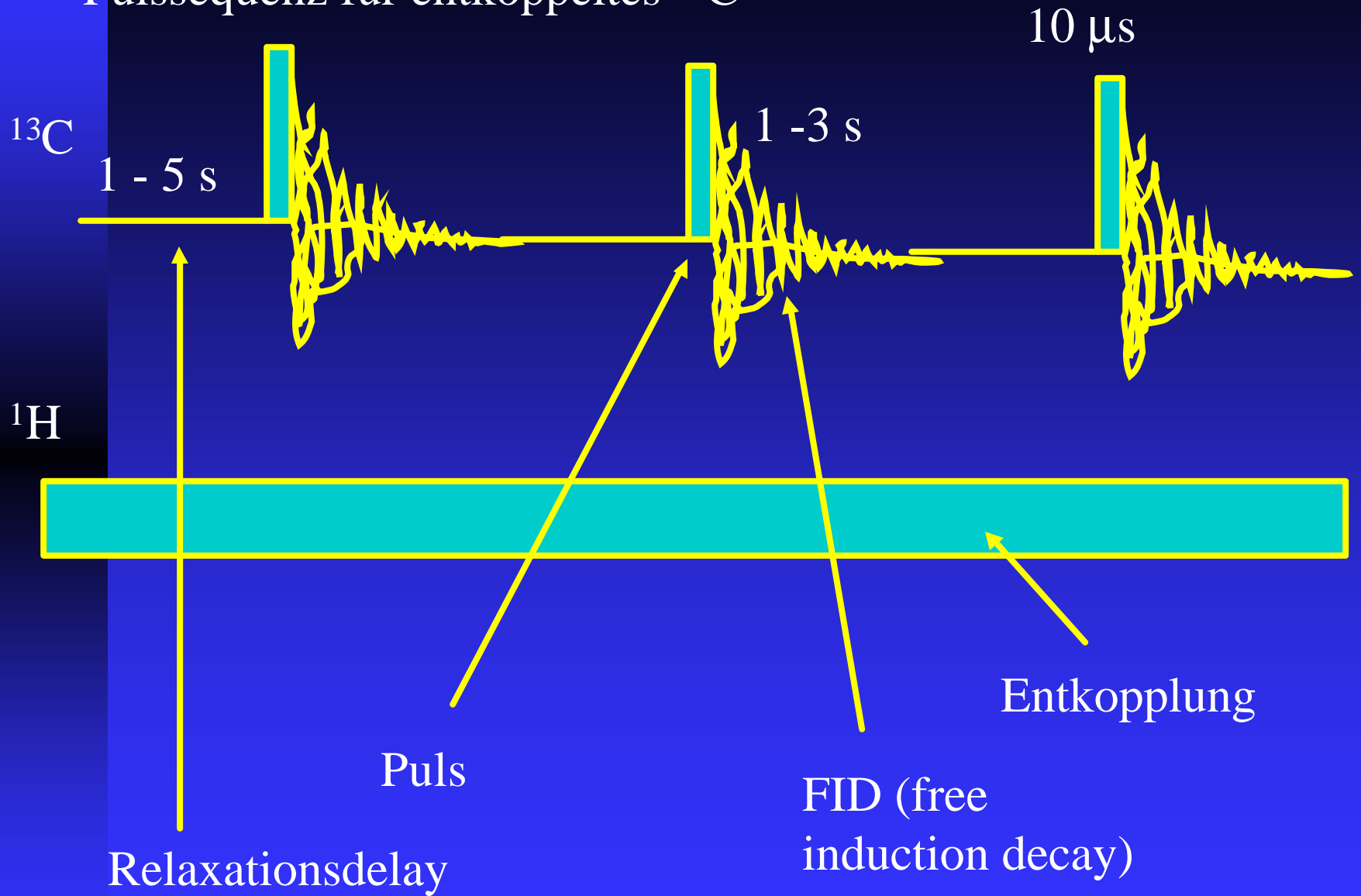
die Kopplungskonstanten geben sehr viel Information (dauert aber ...)

„off resonance decoupling“ könnte helfen

Noch eine Methylgruppe?

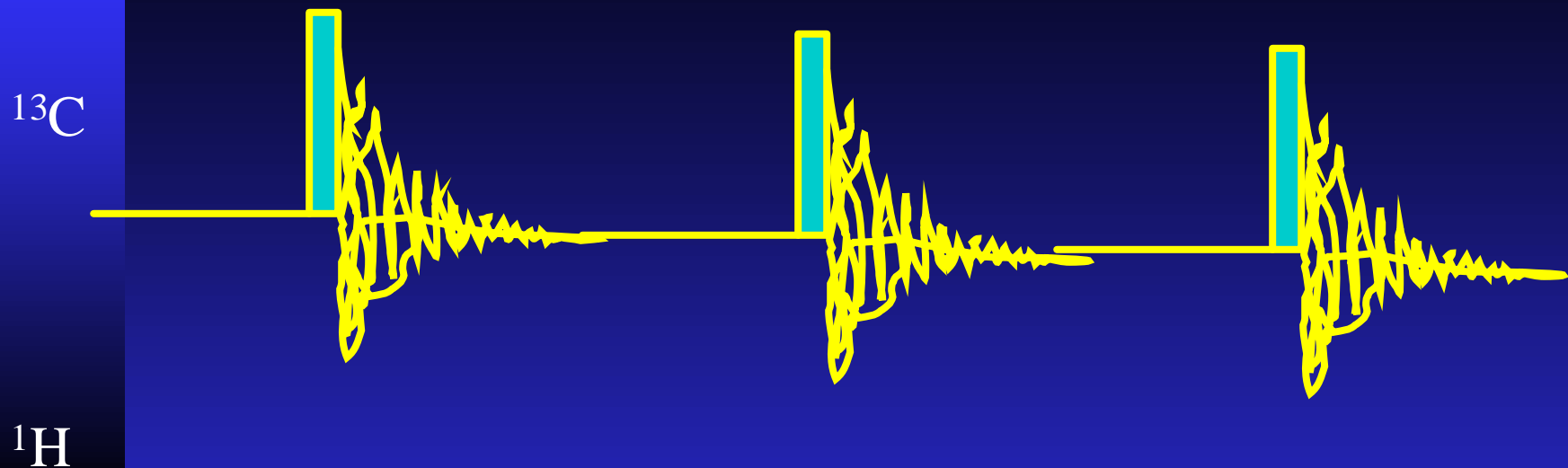


Pulssequenz für entkoppeltes ^{13}C



Welche Zeiteinheiten?

Pulssequenz für entkoppeltes ^{13}C



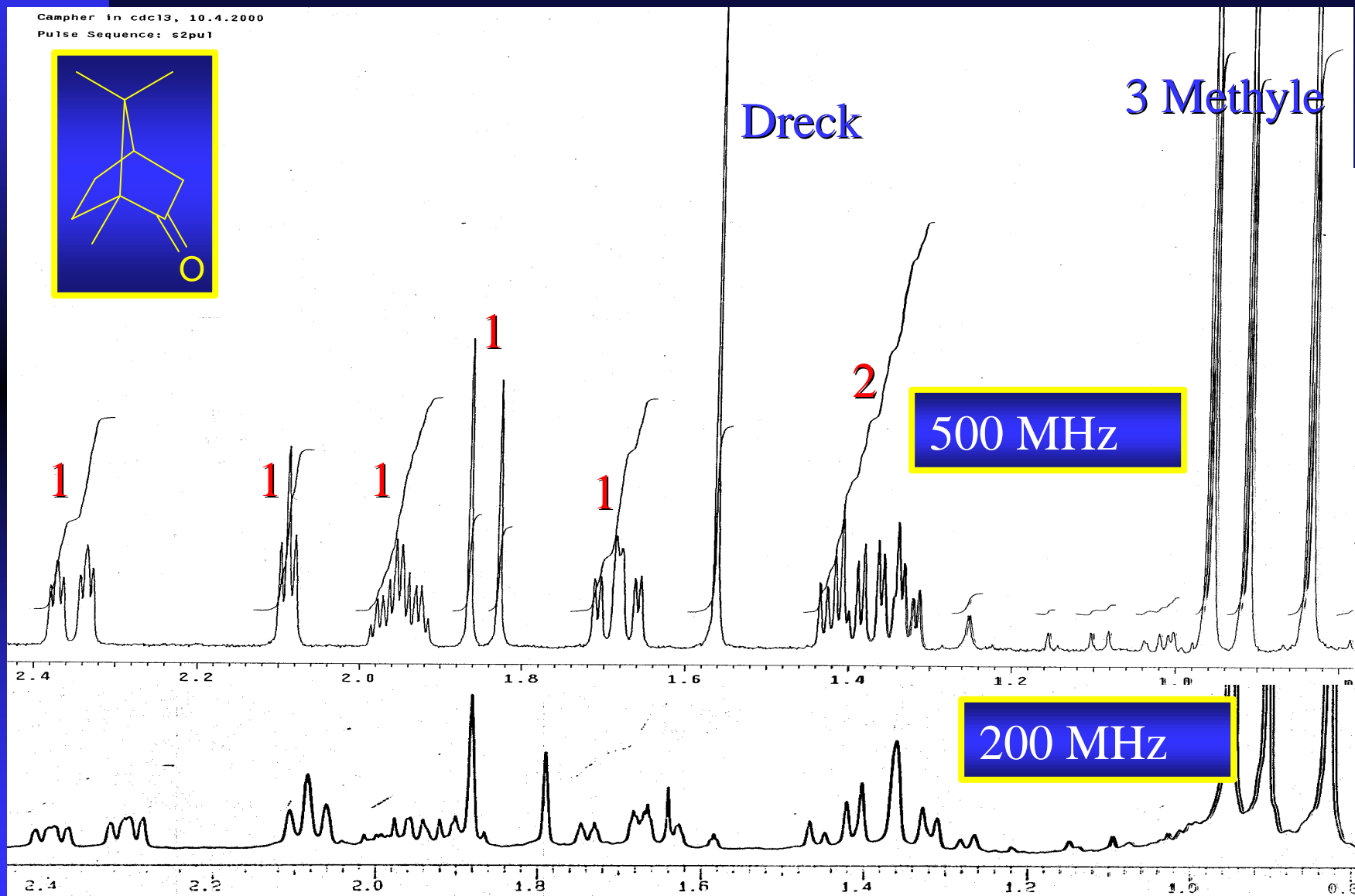
Warum sind die Signale unterschiedlich hoch?

1. Quartäre Kohlenstoffe haben Relaxationszeiten > 10 s

2. Beim Entkoppeln der Protonen wird das ^{13}C -Signal erhöht (nur bei den C's an denen Protonen hängen)

Protonenspektren

Auch nicht leicht



Gibt es ^{13}C Spektren mit mehr Information und kurzer Meßzeit?

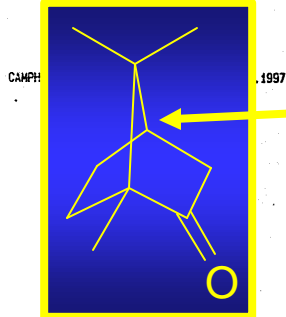
Enkoppelte ^{13}C Spektren sind sehr schnell zu messen, aber die Information, wieviele Protonen am C hängen geht verloren

Abhilfe: DEPT
(Distortionless
Enhancement by
Polarization Transfer)

Gekoppelte ^{13}C Spektren haben fast zu viel Information und dauern sehr lange (bei komplizierterem Molekül viel zu viele Überlappungen)

DEPT

Quartäre sind nicht sichtbar



3

CH's und CH₃'s

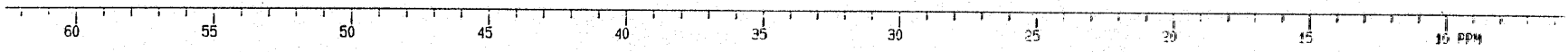
8

9

7

Messzeit: ca. 10
Minuten

CH₂'s

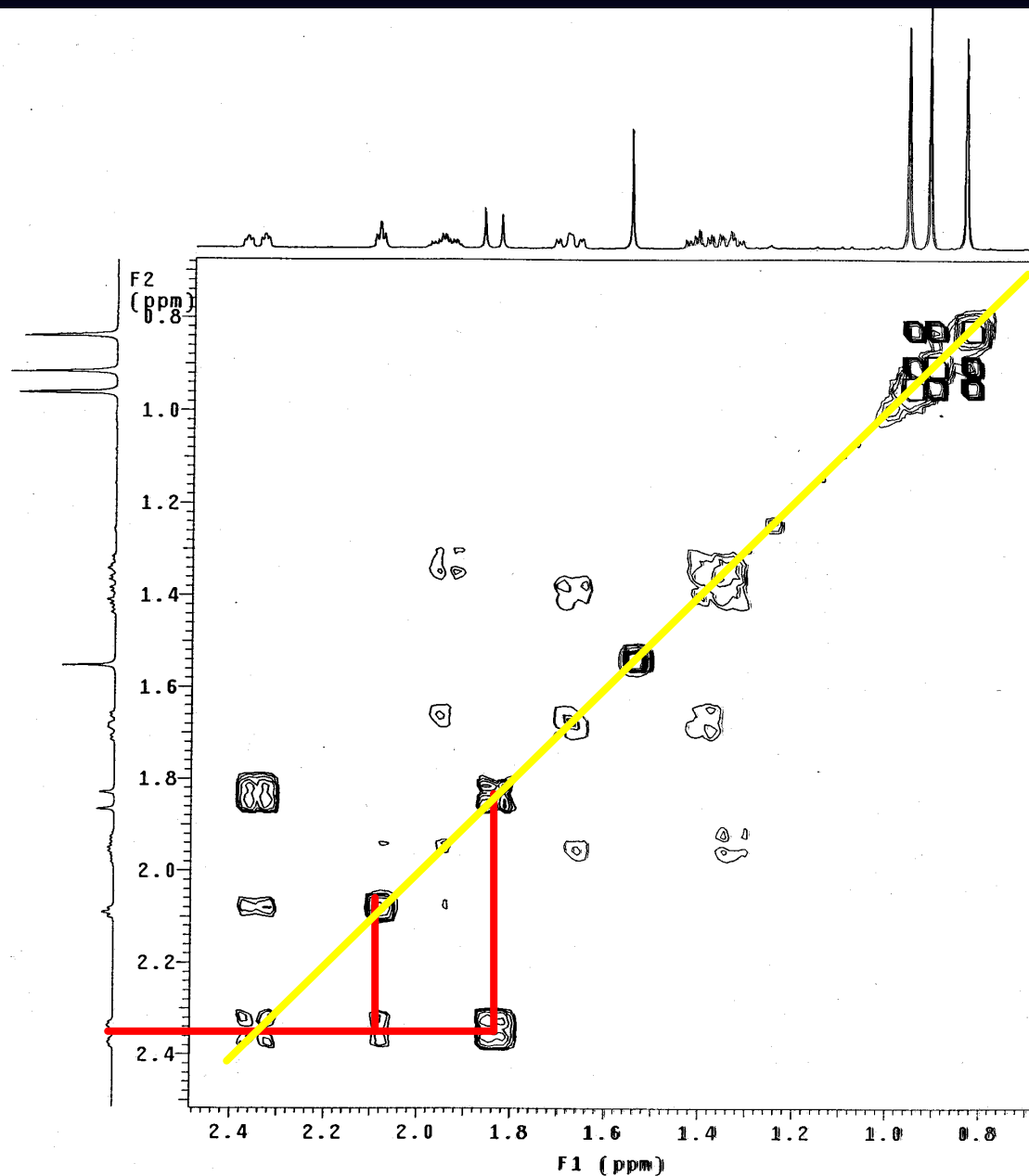


COSY

Rote Linien
identifiziert das
Spinsystem:

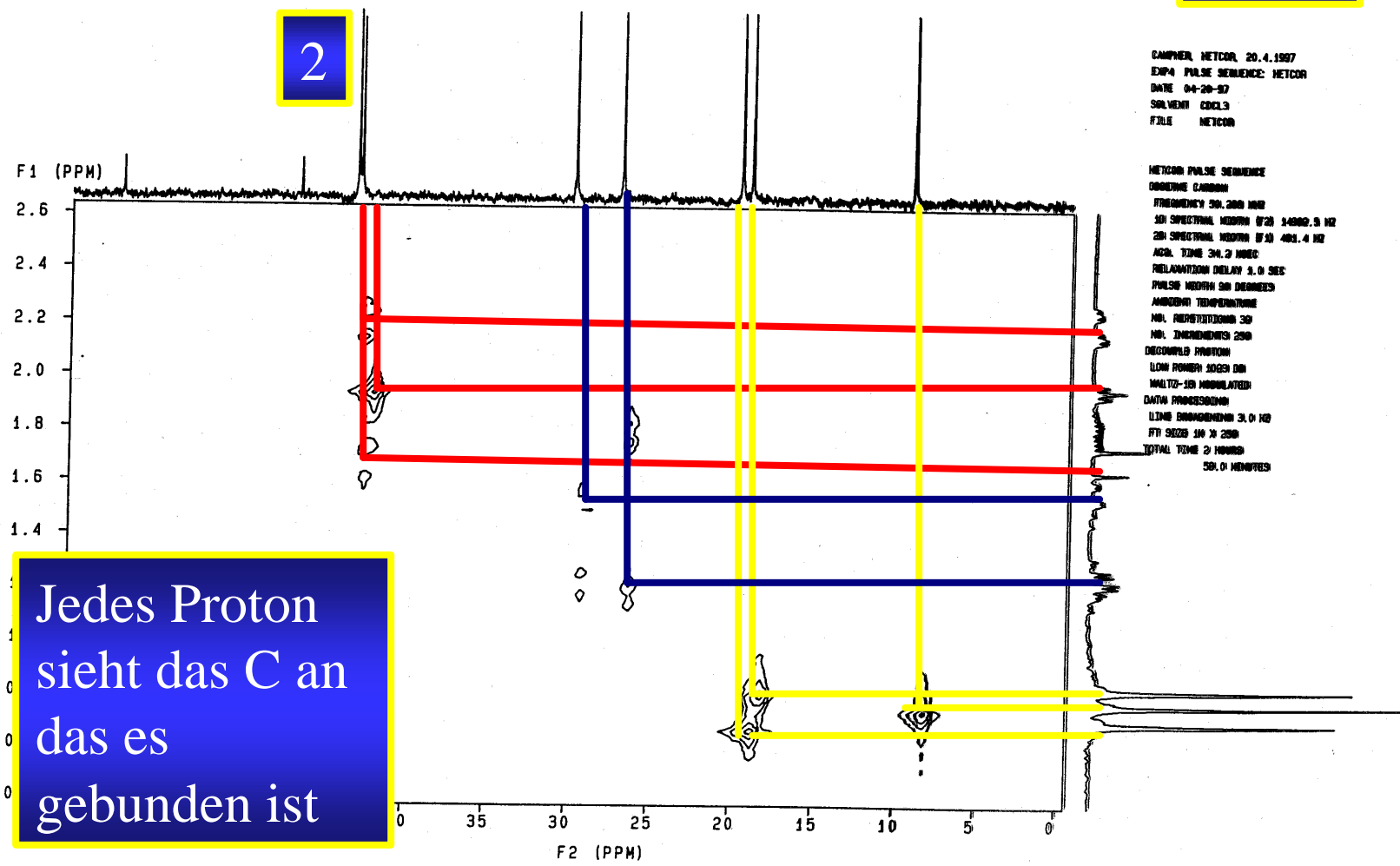
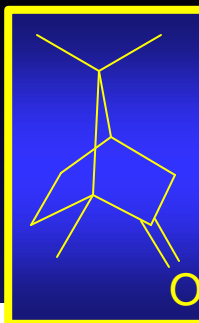
$\text{CH}_2\text{-CH-}$

Dauer: 30
Minuten

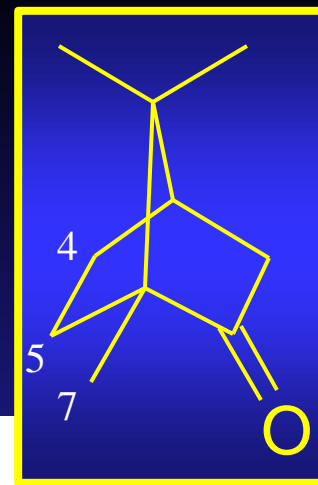


HETCOR Hetero Correlation

Dauer: 2 h



HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Correlation)



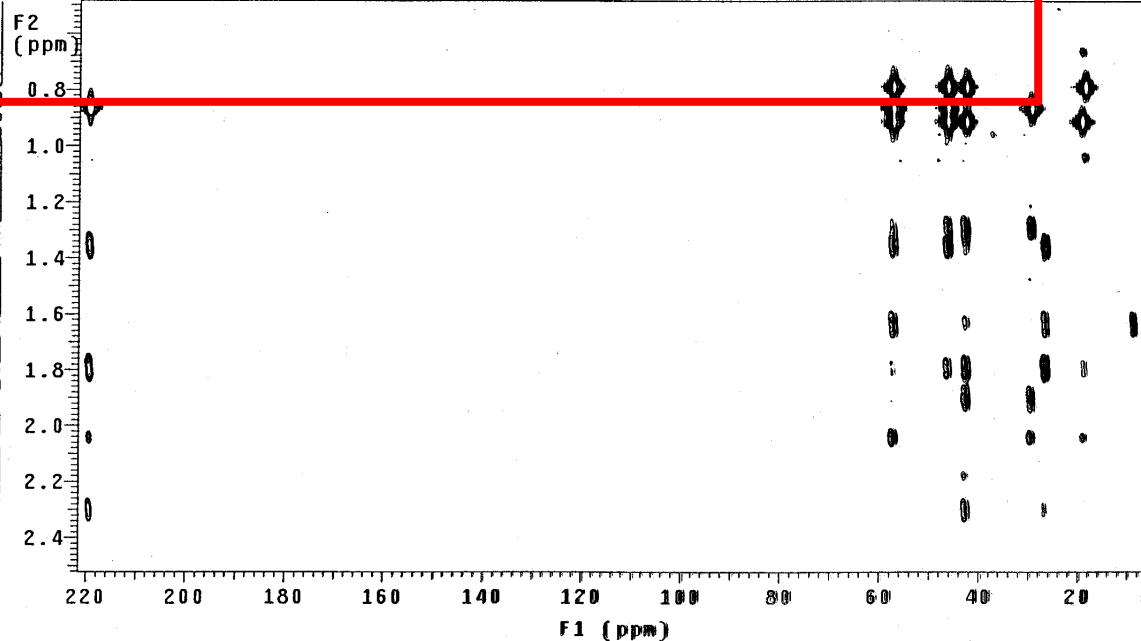
STANDARD PROTON PARAMETERS

Pulse Sequence: gHMBC
Solvent: CDCl₃
Temp. 25.0 C / 298.1 K
Sample #3, user 1-14-87
INOVA-500 "fochpc35"

PULSE SEQUENCE: gHMBC
Relax. delay 1.000 sec
Acq. time 0.128 sec
Width 8000.0 Hz
2D Width 28001.4 Hz
8 repetitions
400 increments
OBSERVE H1, 499.8202186 MHz
DATA PROCESSING
Sine bell 0.064
F1 DATA PROCESSING
Sine bell 0.007
FT size 2048 x 2048
Total time 1 hr,

7

sec

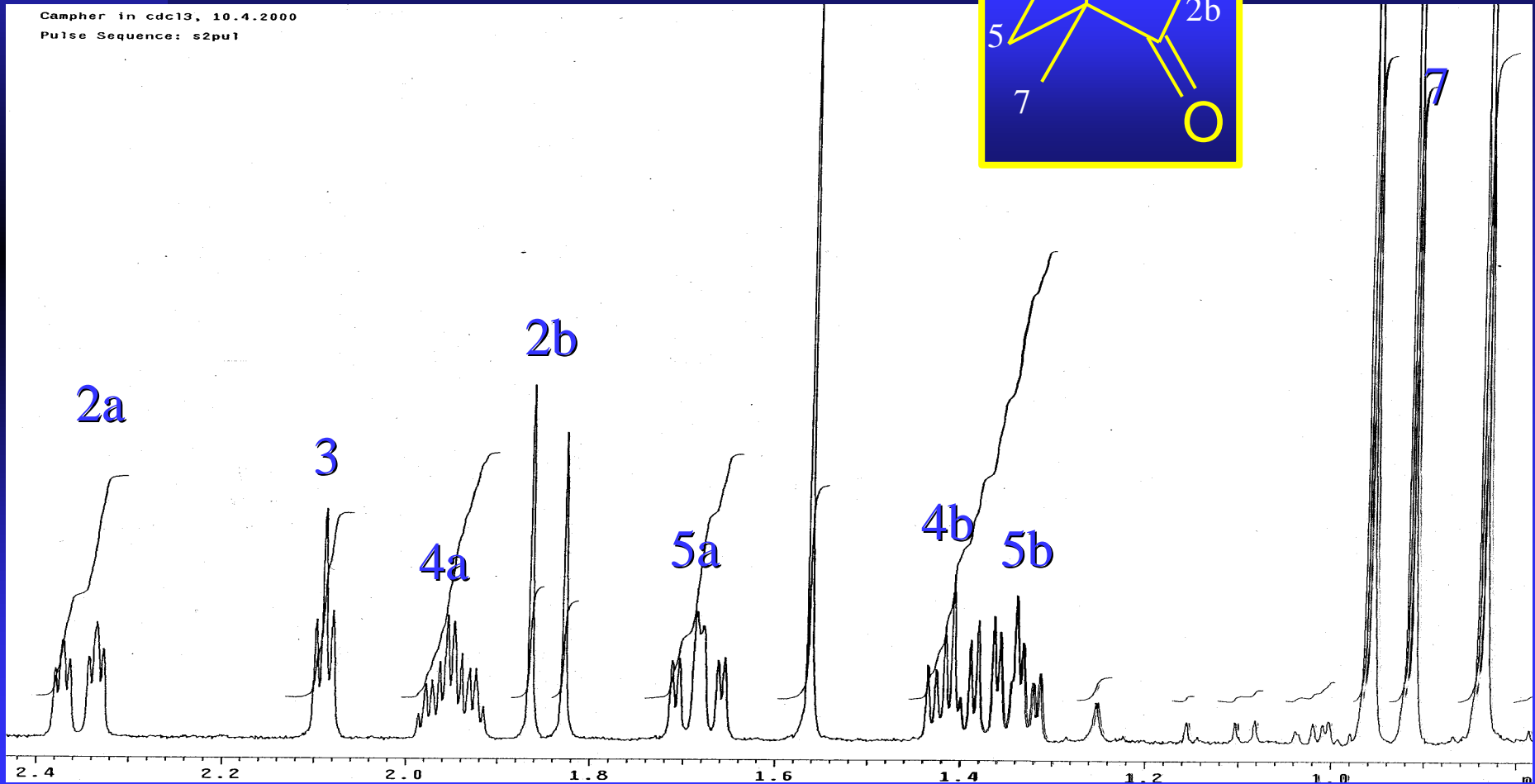
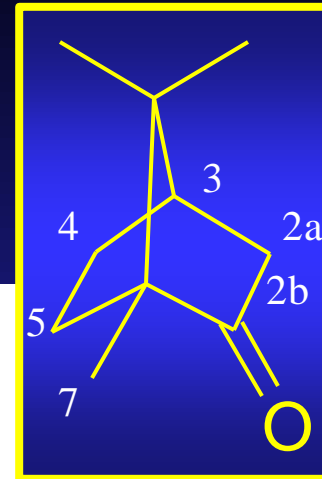


5

4

Long range
HETCOR (jedes
Proton sieht das
benachbarte C)

Protonen: Auflösung



Nuclear Overhauser Effect

Korrelation
über den Raum

NOE:

