

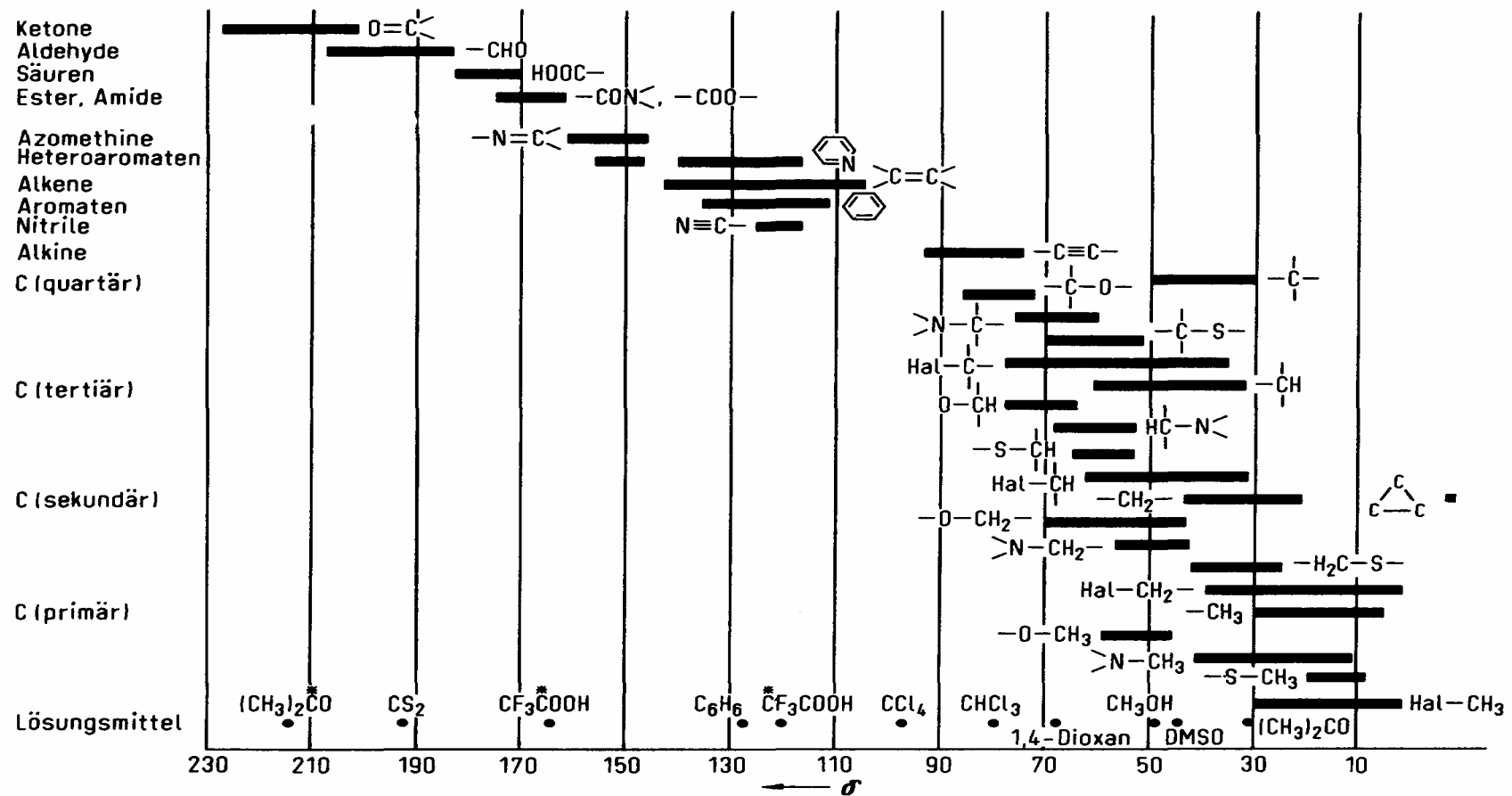
Die ^{13}C -chemische Verschiebung

Im Vergleich zur ^1H -chemischen Verschiebung ist der $\delta(^{13}\text{C})$ -Bereich sehr viel größer. Er erstreckt sich über ca. 250 ppm und zeigt eine ausgeprägte Differenzierung für **Alkan-** ($\delta = 0 - 80$) und **Alken-/Aromaten-Kohlenstoffatome** ($\delta = 100 - 160$). Es sei erwähnt, dass es hier keine wesentlichen Unterschiede zwischen Alkenen und Aromaten gibt, weil der aus der ^1H -NMR bekannte Anisotropieeffekt bei Aromaten (Ringstrom) hier aufgrund des viel größeren Resonanzbereichs nicht mehr identifizierbar ist. Die chemische Verschiebung der Alkan- und Alken-/Aromatenkohlenstoffe ist zudem von der Existenz benachbarter Heteroatome abhängig.

Auch für die Carbonylgruppen gibt es einen separaten Bereich, der je nach Oxidationsstufe des Carbonyl-C's sogar noch weiter unterteilt ist. Dadurch wird es sehr einfach, **Kohlensäure- und Carbonsäurederivate** ($\delta = 150-180$) von **Aldehyden** ($\delta = 180-200$) und **Ketonen** ($\delta = 190-220$) zu unterscheiden.

Noch größere δ -Werte haben nur **Thioketone** ($\delta = 250-270$) und **Carbeniumionen** ($\delta = 200-400$).

Spektroskopie in der Organischen Chemie



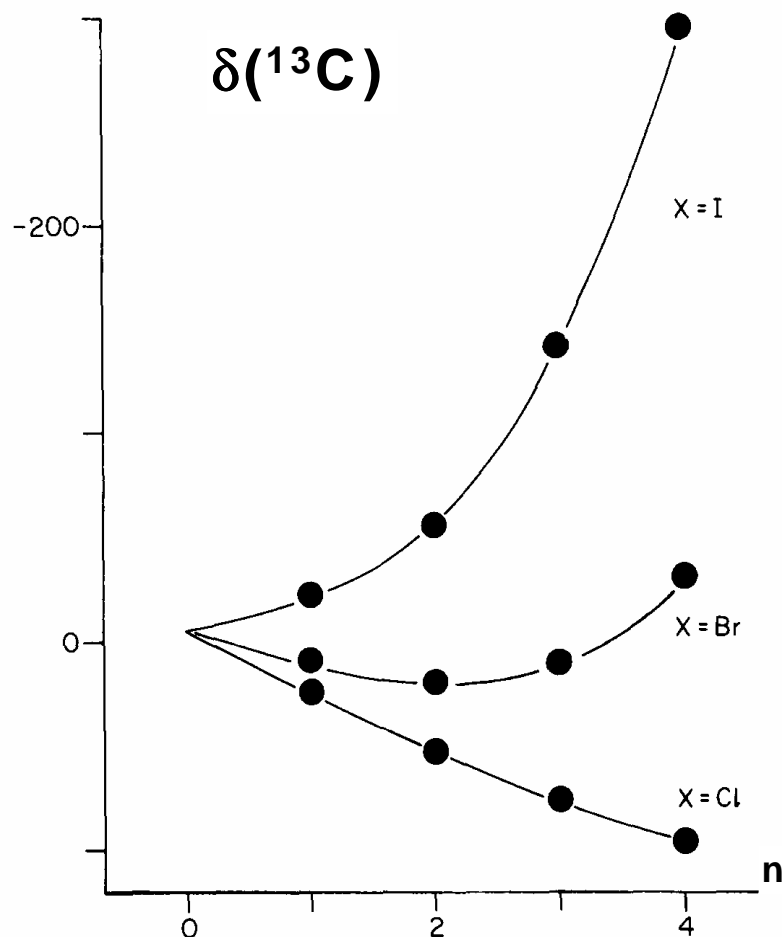
Man beachte, dass alle genannten Bereiche **nur als typische Bereiche** anzusehen sind. Es gibt für alle Substanzklassen Molekülstrukturen, deren Resonanzen **Ausreißer** nach oben und unten sein können!

Ein ungewöhnliches Verhalten zeigen die α -Effekte der schweren Halogene

(„**Schweratom-Effekt**“), wie hier am Beispiel der Halogenmethane ($\text{CH}_{4-n}\text{X}_n$) gezeigt.

Während bei den Chloriden mit zunehmender Substitution die jeweiligen Inkremente additiv bleiben (ca. +25 ppm), gilt dies für $\text{X} = \text{Br}$ nur bis CH_2Br_2 (ca. +10 ppm); danach werden die Inkremente negativ. Bei den Iodiden sind sie von Anfang an negativ und nehmen in ihren Absolutwerten sogar stark zu. Das Maximum ist Cl_4 mit $\delta = -292$, ein **solitärer Wert** weit ab vom üblichen Resonanzbereich.

Hierfür werden relativistische Effekte verantwortlich gemacht.



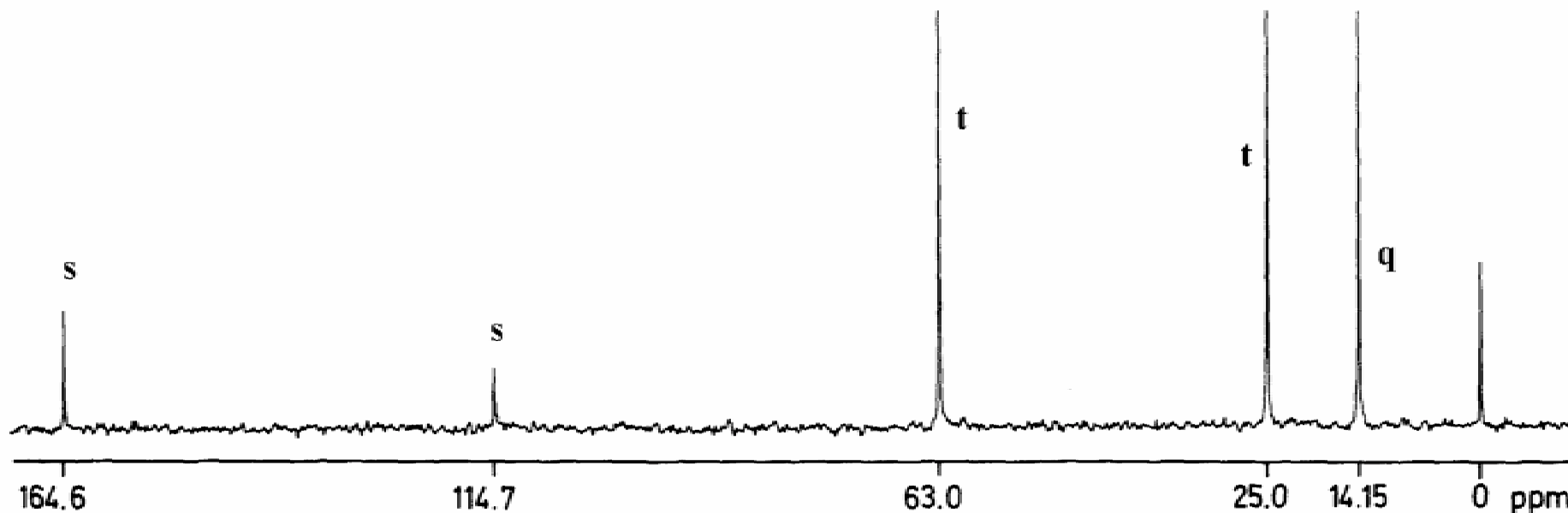


Wegen des großen Resonanzbereichs ist die Signalzuordnung ein wesentliches Problem, ohne dessen Lösung Strukturbestimmungen oft fragwürdig bleiben. Es ist daher sehr wichtig, **empirisch ermittelte Strukturabhängigkeiten** und **Inkrementenregeln** zu kennen, die oft spezifisch für bestimmte Substanzklassen sind. Im folgenden werden einige dieser Regeln vorgestellt (→ NMR-1 in IM-2).

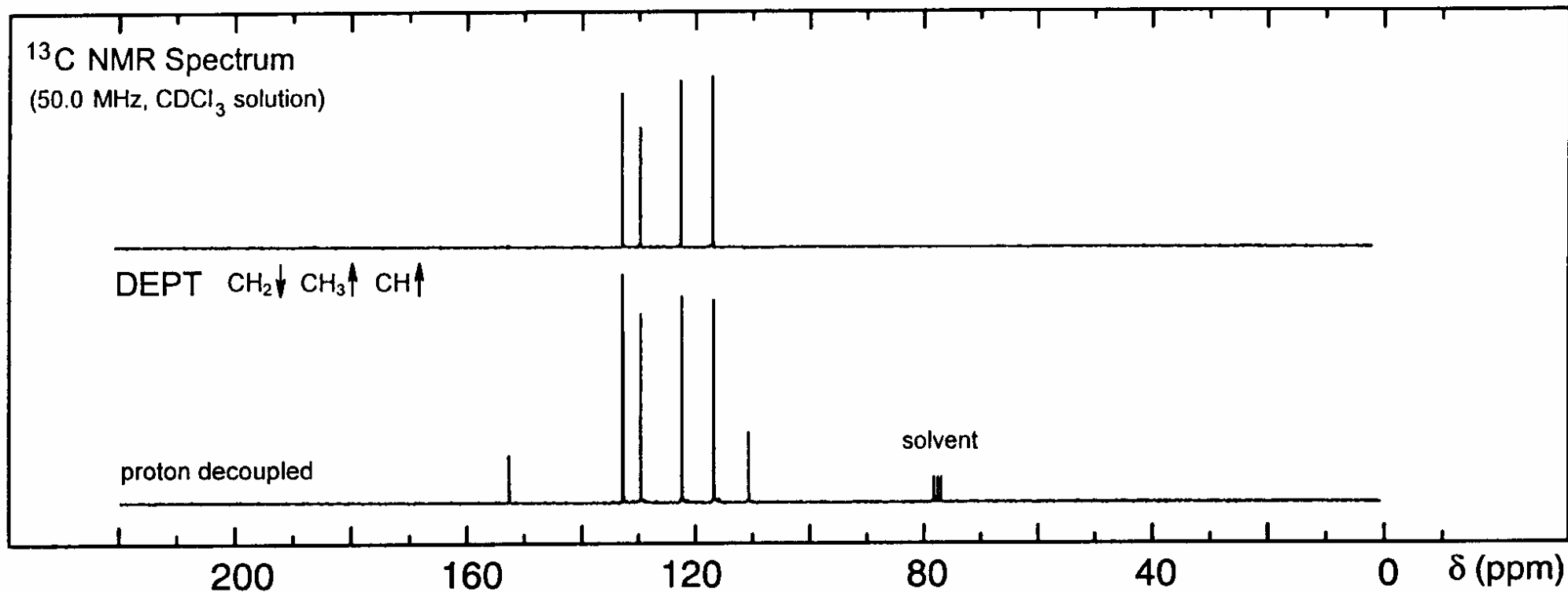
Man beachte, dass in den letzten zwei Jahrzehnten ein- und zweidimensionale **Multipuls-NMR-Experimente** entwickelt wurden, die **empirische Zuordnungen** teilweise oder sogar ganz **entbehrlich** machen. Sie beruhen auf **Spin-Spin-Korrelationen** durch die zwischen den Kernen liegenden Bindungen (skalare Kopplung) oder durch den Raum (dipolare Kopplung, → NOE) und erlauben dadurch, ein **dreidimensionales Netzwerk der ^1H - und ^{13}C -Kerne** aufzustellen. Zu den wichtigsten dieser Methoden gehören COSY, HETCOR, HMQC, HMBC, NOESY und einige andere (→ NMR-2 in IM-3).

Beispiele:

^{13}C -NMR-Spektrum von Cyanessigsäureethylester. Ordne die Signale zu.



¹³C-NMR-Spektren von *ortho*-Bromphenol. Wie ist das Substitutionsmuster?



Aufgabe:

Entscheide anhand der beiden ^{13}C -NMR-Spektren, um welche der alternativen Strukturen es sich jeweils handelt.

Lösung:

Abzählen der Peaks gibt

- (a) Cycloheptatrienderivat, rechts
 (b) Cyclohexandienderivat, links

