

## <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie

Der <sup>13</sup>C-Kern ist in seinen wichtigsten Kerneigenschaften dem <sup>1</sup>H ähnlich. Er ist ebenso ein Spin-1/2-Kern, weist also im äußeren Magnetfeld **B**<sub>0</sub> nur zwei praktisch gleich populierte Energiezustände auf. Er hat kein Quadrupolmoment, liefert also hochaufgelöste Signale.

Im Vergleich zur <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie gibt es aber **zwei wesentliche Unterschiede**:

Das **magnetogyrische Verhältnis** ist viel kleiner:  $\frac{\gamma(^1\text{H})}{\gamma(^{13}\text{C})} \approx 4$ . Dadurch ist bei gleicher Magnetfeldstärke die **Resonanzfrequenz** entsprechend **kleiner**; z.B: 400 MHz <sup>1</sup>H, aber 100.6 MHz <sup>13</sup>C.

Wegen einer ungefähren Abhängigkeit von  $\sqrt[2]{B_0^3}$ , resultiert eine **deutlich geringere Messempfindlichkeit**.



Gravierender jedoch ist die Tatsache, dass die **natürliche Häufigkeit des Isotops  $^{13}\text{C}$**  nur ca. **1.1%** ist. (Das Hauptisotop  $^{12}\text{C}$  mit 98.9% Häufigkeit hat eine Spinquantenzahl  $I = 0$ ; es ist also NMR-inaktiv.)

Zusammen mit der geringeren Empfindlichkeit ergibt sich unter sonst gleichen Messbedingungen (gleiche Substanzkonzentration, gleiches Spektrometer) für den **Vergleich der Sensitivitäten S:**

$$S(^1\text{H})/S(^{13}\text{C}) \approx 5700$$

Es kommt noch eine weitere Erschwernis hinzu:  $^{13}\text{C}$ -Signale sind wegen der zahlreichen und zum Teil großen  $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -Kopplungen (siehe später) oft stark aufgespalten; das heißt, die ohnehin relativ geringe Signalintensität verteilt sich auf mehrere, womöglich durch Fernkopplung sogar noch verbreiterte Teilsignale.

Dies sind die Gründe, warum die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie erst in den 1970er Jahren, also mehr als ein Jahrzehnt später als die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie eine Routinemethode wurde.

Anfangs standen deshalb auch messtechnische Verbesserungen des Signal-Rausch-(S/N)-Verhältnisses im Vordergrund.

Die zentrale und auch heute noch ständig verwendete Routinemethode ist die **{<sup>1</sup>H}-Breitband (BB)-Entkopplung**. Hierbei wird während der <sup>13</sup>C-NMR-Messung ein Entkopplerfeld auf den gesamten Protonenbereich gelegt, das so intensiv ist, dass es alle Protonen gleichzeitig sättigen und damit entkoppeln kann. Dadurch kollabieren die durch die <sup>13</sup>C,<sup>1</sup>H-Kopplungen aufgespaltenen <sup>13</sup>C-Multipletts zu schmalen Singulett. Gleichzeitig wird auch noch ein zweiter begrüßenswerter Effekt erzielt, die Erhöhung der Signalintensität durch den Kern-Overhauser-Effekt (siehe auch später). Er kann wegen

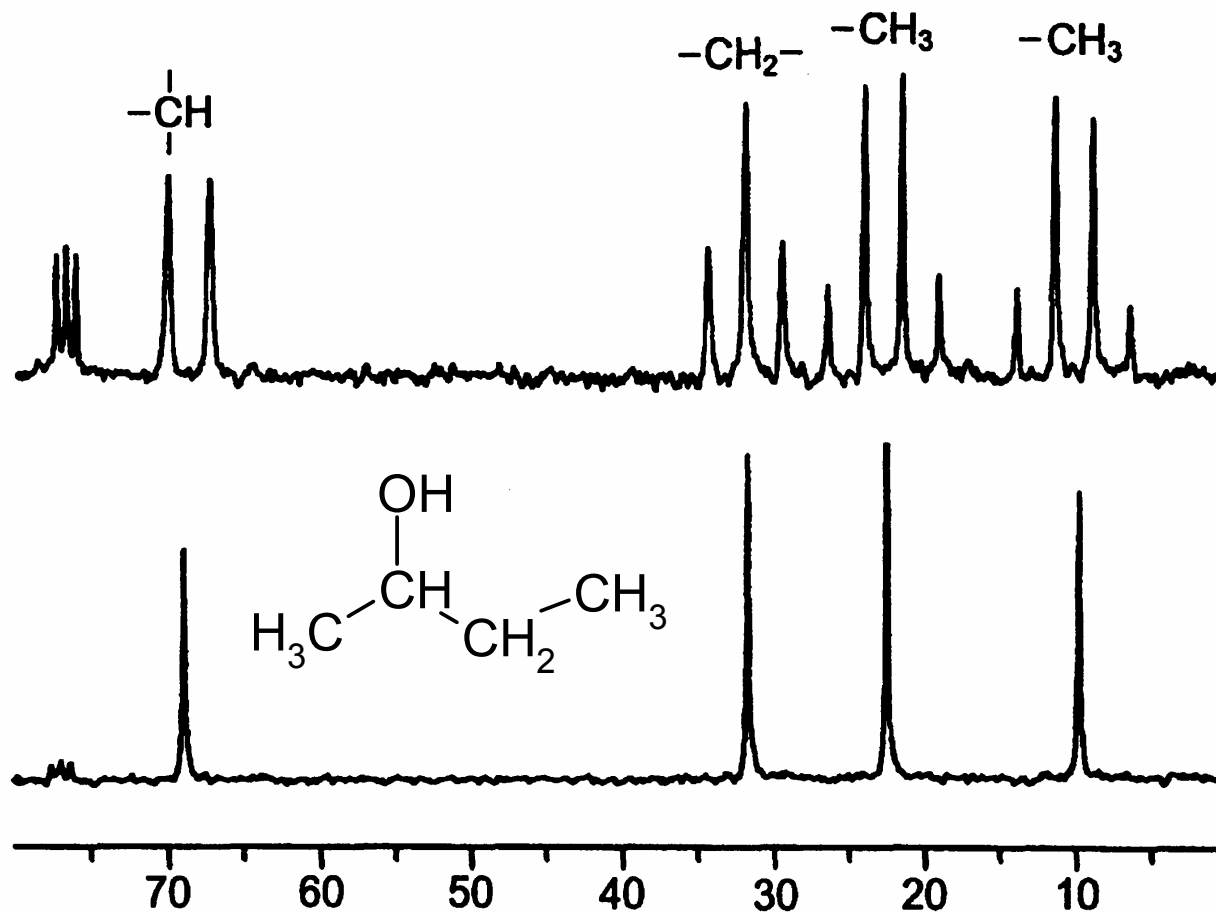
$$\eta_{\max} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\gamma(\mathbf{S})}{\gamma(\mathbf{I})} \quad \text{und} \quad \gamma(\mathbf{S})[{}^1\text{H}]/\gamma(\mathbf{I})[{}^{13}\text{C}] \approx 4 \quad \rightarrow \quad \eta_{\max} \approx 2$$

das <sup>13</sup>C-NMR-Signal auf das Dreifache (1+ $\eta_{\max}$ ) erhöhen; allerdings nur bei wasserstofftragenden Kohlenstoffatomen. Dann ist die räumliche Entfernung zwischen dem <sup>13</sup>C-Kern und den NOE-erzeugenden Protonen sehr kurz, was die zentrale Voraussetzung für eine effektive NOE-Wechselwirkung ist. Quartäre Kohlenstoffatome erfahren nur geringe NOE-Effekte und haben meist viel kleinere Signale.

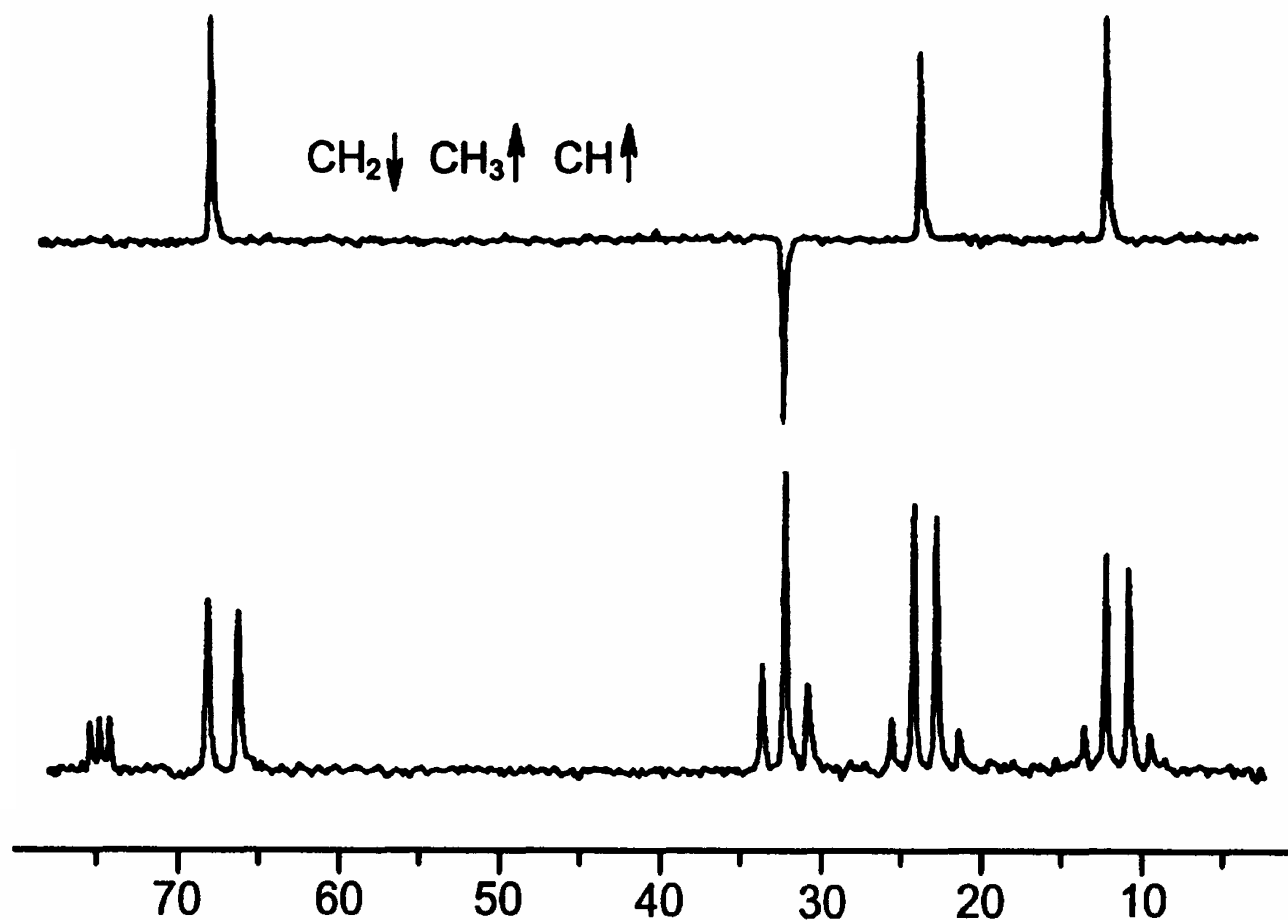
**Merke:** Integrale von <sup>13</sup>C-NMR-Signalen sollten deshalb nicht zur Bestimmung der Zahl der jeweils zugehörigen C-Atome verwendet werden.

# <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von 2-Butanol

{<sup>1</sup>H}-BB-entkoppelt (unten) und <sup>1</sup>H-gekoppelt (oben)



„Off-Resonance“-entkoppelt (unten) und DEPT135 (oben)



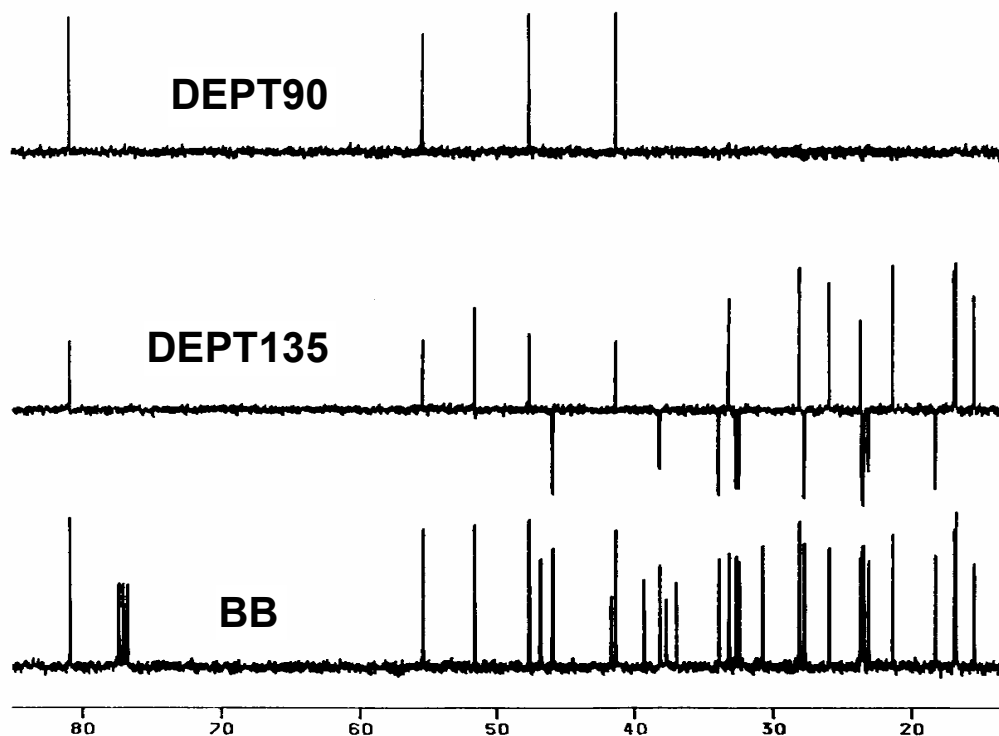
$\{^1\text{H}\}$ -BB-entkoppelte  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren weisen also im Vergleich zur Messung  $^1\text{H}$ -gekoppelter Spektren ein deutlich verbessertes  $S/N$ -Verhältnis und eine größere Übersichtlichkeit auf.

Allerdings geht bei dieser Technik die gesamte Information über die Zahl der am jeweiligen Kohlenstoffatom befindlichen Wasserstoffe, die sich im  $^1\text{H}$ -gekoppelten Spektrum in den Signalmultiplizitäten ausdrückt, verloren. Aus diesem Grund hat sich schon früh die routinemäßige Messung von Begleitexperimenten, den sog. „**Off-Resonance**“-Spektren, durchgesetzt. Hierbei wird die  $^1\text{H}$ -Entkoppler-Frequenz nicht wie bei BB-Messungen **auf** den  $^1\text{H}$ -Resonanzbereich gesetzt, sondern **daneben** („off resonance“). Dadurch werden die Protonen nur teilweise entkoppelt; sie werden im Vergleich zu den  $^1\text{H}$ -gekoppelten Signalen schmaler (geringere Gefahr der Überlappung), behalten aber eine Restkoppelung, sodass die Multiplizität noch erkennbar ist.

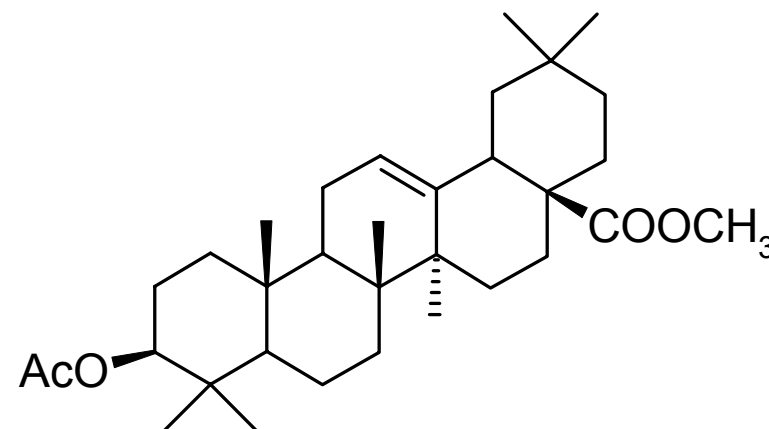
Seit den 1980er Jahren hat sich jedoch eine fortschrittlichere Technik, **DEPT**, durchgesetzt, bei der die Information über die Zahl der anhängenden Wasserstoffe nicht durch (manchmal nur schwer erkennbare) Restaufspaltungen, sondern durch Signalphasen von Singulettis erhältlich ist.

**Wichtig:** in DEPT-Spektren gibt es keine Signale von quartären Kohlenstoffatomen (siehe  $\text{CDCl}_3$ -Signal)!

Es gibt eine zwei DEPT-Varianten: **DEPT90**, das nur Signale von CH-Atomen abbildet, und **DEPT135**, bei dem CH und  $\text{CH}_3$  positive und  $\text{CH}_2$  negative Signale gibt. Zusammen mit dem BB-entkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum lassen sich die  $^{13}\text{C}$ -Signale auch komplexer Verbindungen eindeutig zuordnen:



Beispiel:  
Oleanolsäurederivat  
(nur Aliphateil)





Eine weitere wichtige Möglichkeit, das  $S/N$ -Verhältnis zu verbessern, ist die **Spektrenakkumulation**. Hierbei wird ein Spektrum  $n$ -mal aufgenommen, und jedesmal wird der erhaltene FID digital im gleichen Speicher abgelegt (addiert). Dabei verbessert sich das  $S/N$ -Verhältnis nach folgendem Zusammenhang:

$$S/N = \sqrt{n}$$

Da ein Durchlauf i.a. nur wenige Sekunden dauert, ist diese Prozedur sehr effektiv, wenn  $n$  nicht zu groß werden muss. So bedeutet der Unterschied von  $n = 1$  (z.B. 1 s) und  $n = 100$  (100 s, weniger als 2 min) eine Verbesserung des  $S/N$  um den Faktor 10! Soll das  $S/N$  aber nochmal um diesen Faktor 10 verbessert werden, braucht man dazu bereits  $10^2 \cdot 100 \text{ s} \approx 2 \text{ h}$  und 47 min. Danach nochmals Faktor 10 wären schon fast 12 Tage!

Nach einem vergeblichen Nachtlauf (16 h) verbessert sich das  $S/N$ -Verhältnis mit einer weiteren Stunde nur um ca. 3% ( $\sqrt{17/16} \approx 1.03$ ); es ist also sinnlos fortzufahren.

**Merke:** Bei diesem Vorgehen wird **nicht das Rauschen unterdrückt!** Vielmehr wird dabei das **echte Signal** um den Faktor  $\sqrt{n}$  **stärker vergrößert** als die Rauschsignale.