

¹³C-NMR-Spektroskopie

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

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

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

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}C** nur ca. **1.1%** ist. (Das Hauptisotop ^{12}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}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}C -NMR-Spektroskopie erst in den 1970er Jahren, also mehr als ein Jahrzehnt später als die ^1H -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 **{¹H}-Breitband (BB)-Entkopplung**. Hierbei wird während der ¹³C-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 ¹³C,¹H-Kopplungen aufgespaltenen ¹³C-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

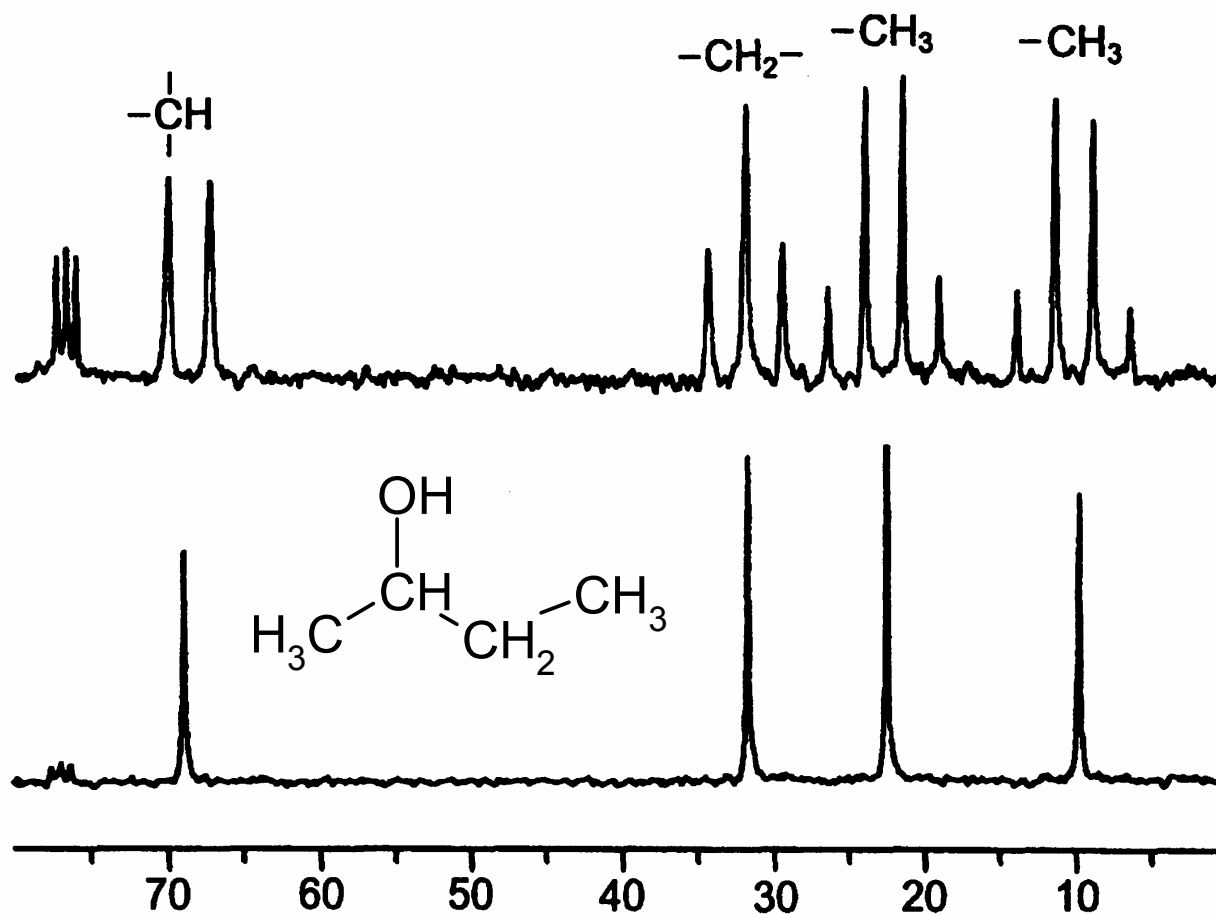
$$\eta_{\max} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\gamma(\mathbf{S})}{\gamma(\mathbf{I})} \quad \text{und} \quad \gamma(\mathbf{S})[{}^1\text{H}]/\gamma(\mathbf{I})[{}^{13}\text{C}] \approx 4 \quad \rightarrow \quad \eta_{\max} \approx 2$$

das ¹³C-NMR-Signal auf das Dreifache (1+ η_{\max}) erhöhen; allerdings nur bei wasserstofftragenden Kohlenstoffatomen. Dann ist die räumliche Entfernung zwischen dem ¹³C-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.

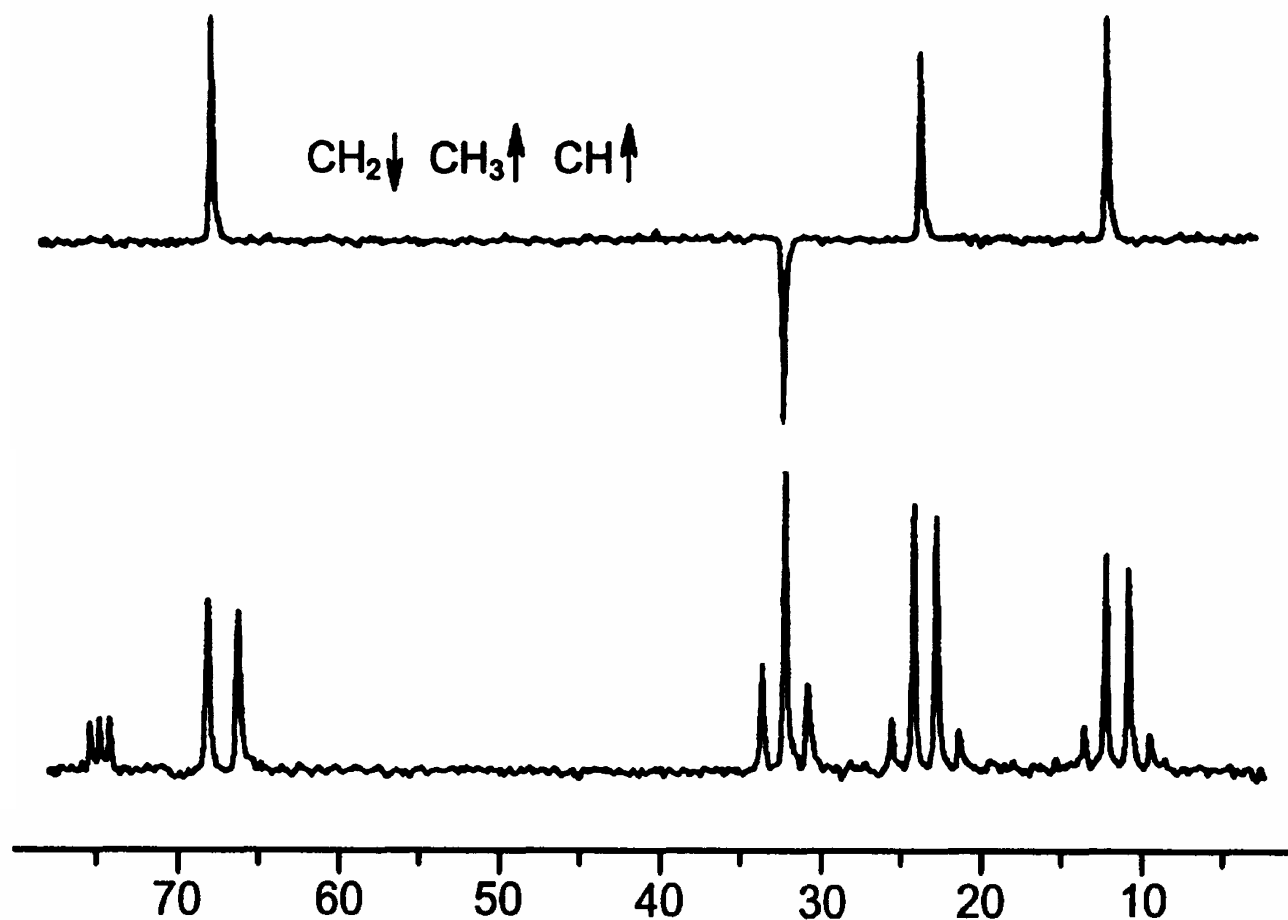
Merke: Integrale von ¹³C-NMR-Signalen sollten deshalb nicht zur Bestimmung der Zahl der jeweils zugehörigen C-Atome verwendet werden.

^{13}C -NMR-Spektren von 2-Butanol

{ ^1H }-BB-entkoppelt (unten) und ^1H -gekoppelt (oben)



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



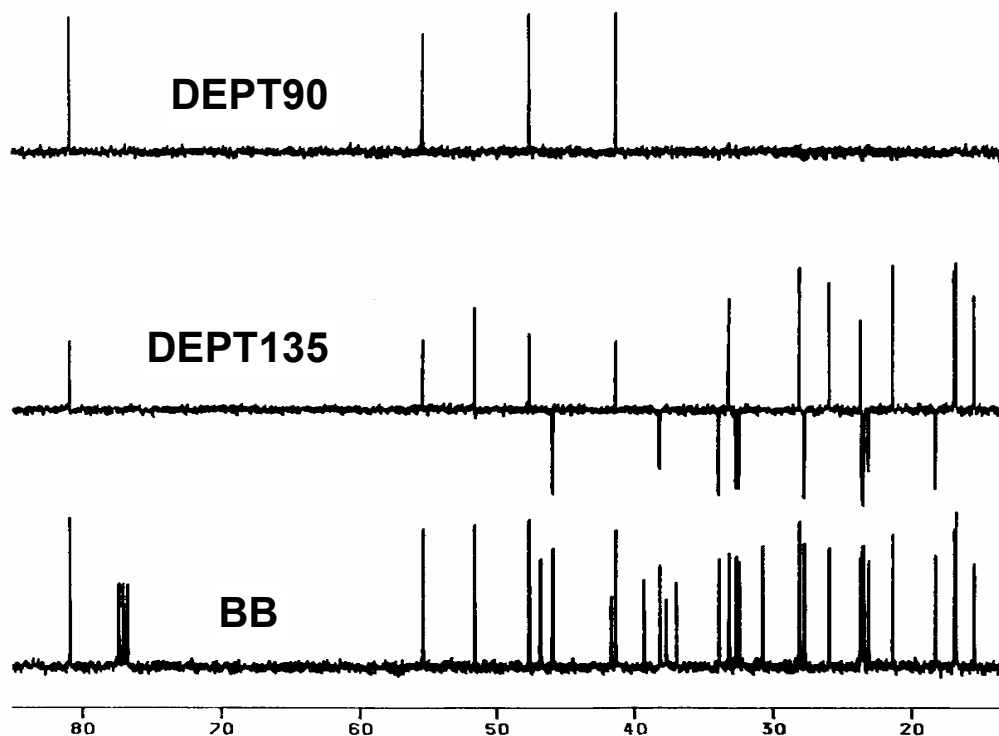
{¹H}-BB-entkoppelte ¹³C-NMR-Spektren weisen also im Vergleich zur Messung ¹H-gekoppelter Spektren ein deutlich verbessertes S/N-Verhältnis und eine größere Übersichtlichkeit auf.

Allerdings geht bei dieser Technik die gesamte Information über die Zahl der am jeweiligen Kohlenstoffatom befindlichen Wasserstoffe, die sich im ¹H-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 ¹H-Entkoppler-Frequenz nicht wie bei BB-Messungen **auf** den ¹H-Resonanzbereich gesetzt, sondern **daneben** („off resonance“). Dadurch werden die Protonen nur teilweise entkoppelt; sie werden im Vergleich zu den ¹H-gekoppelten Signalen schmaler (geringere Gefahr der Überlappung), behalten aber eine Restkoppelung, sodass die Multiplizität noch erkennbar ist.

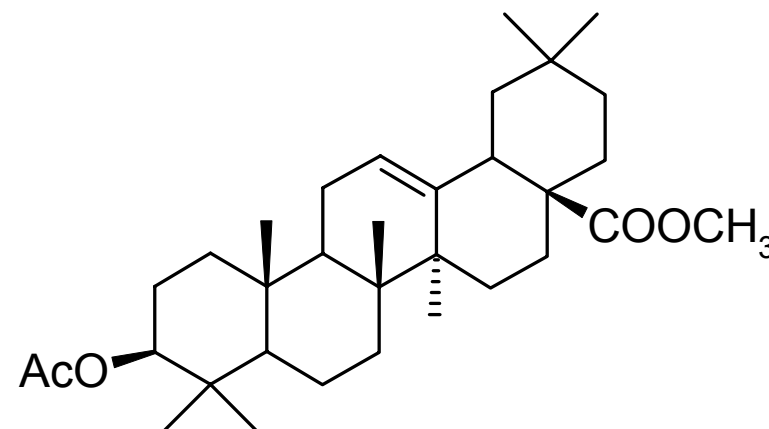
Seit den 1980er Jahren hat sich jedoch eine fortschrittlichere Technik, **DEPT**, durchgesetzt, bei der die Information über die Zahl der anhängenden Wasserstoffe nicht durch (manchmal nur schwer erkennbare) Restaufspaltungen, sondern durch Signalphasen von Singulettis erhältlich ist.

Wichtig: in DEPT-Spektren gibt es keine Signale von quartären Kohlenstoffatomen (siehe CDCl_3 -Signal)!

Es gibt eine zwei DEPT-Varianten: **DEPT90**, das nur Signale von CH-Atomen abbildet, und **DEPT135**, bei dem CH und CH_3 positive und CH_2 negative Signale gibt. Zusammen mit dem BB-entkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum lassen sich die ^{13}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.