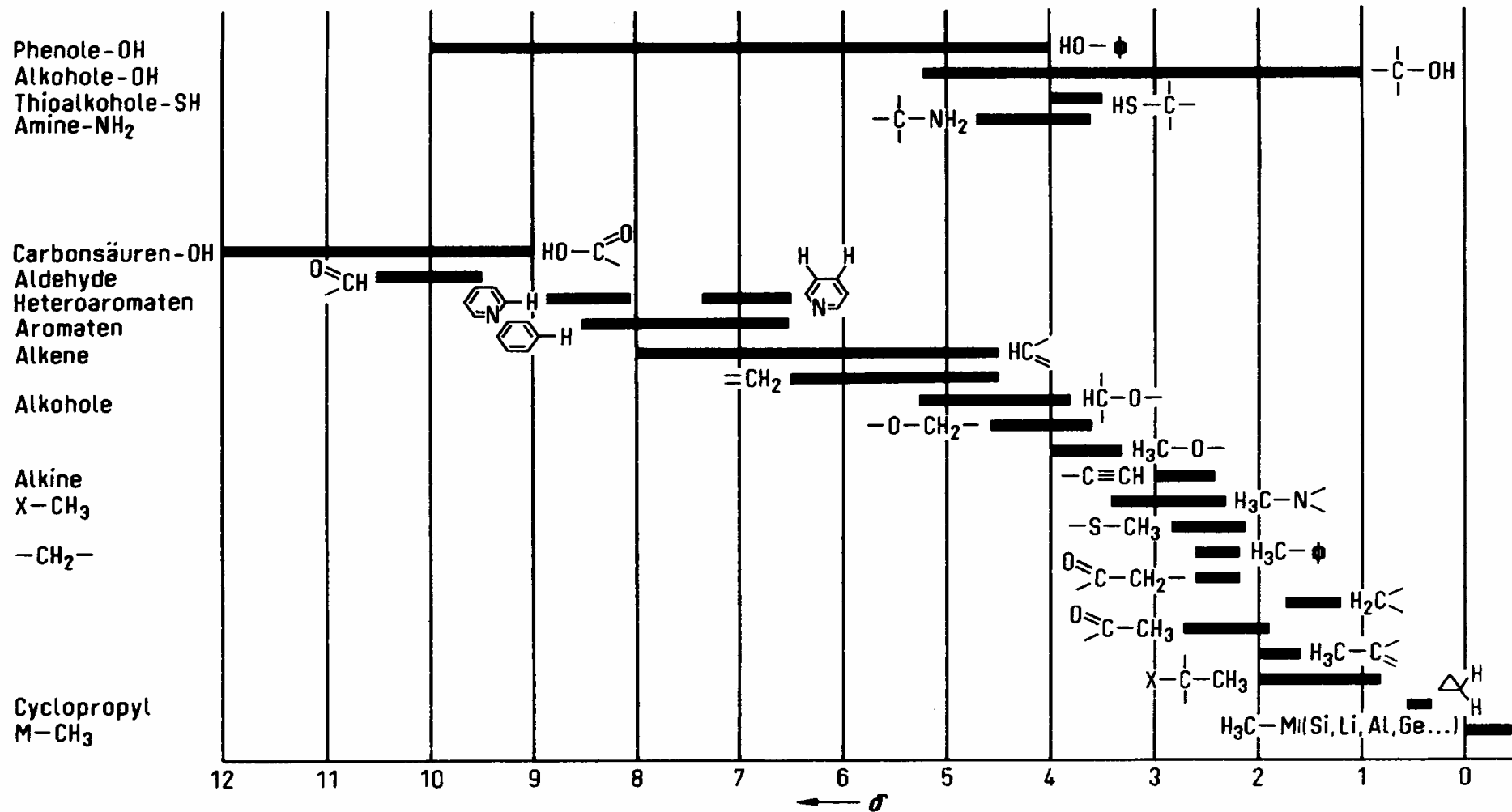


# Bereich der $^1\text{H}$ -chemischen Verschiebung

(Abb. nach: Friebolin)



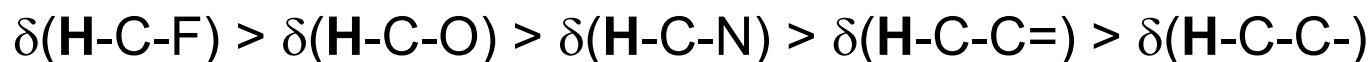


Der Resonanzbereich der Protonen in organischen Molekülen ist ca. 10 ppm breit. Nur **saure Protonen** (z.B. COOHH oder SO<sub>3</sub>H) liegen darüber; Protonensignale von **Formylgruppen** (z.B. Aldehyde) liegen um  $\delta = 9$  bis 11.

Es gibt eine deutliche Abhängigkeit vom s-Charakter der wasserstofftragenden Kohlenstoffe, aber keine Korrelation!

$sp^3$ (Alkane):	$\delta = 0.5$ bis 4
$sp^2$ (Alkene/Aromaten):	$\delta = 4.5$ bis 9
$sp$ (Alkine):	$\delta = \text{ca. } 2$ bis 3

Innerhalb des  **$sp^3$ -Bereiches** werden Protonen durch benachbarte (*geminale*) **elektronegative oder ungesättigte Substituenten** entschirmt:



aber auch der **Substitutionsgrad** spielt eine Rolle:



**Cyclopropyl-<sup>1</sup>H**-Signale haben ungewöhnlich kleine  $\delta$ -Werte: -0.5 bis +0.5.

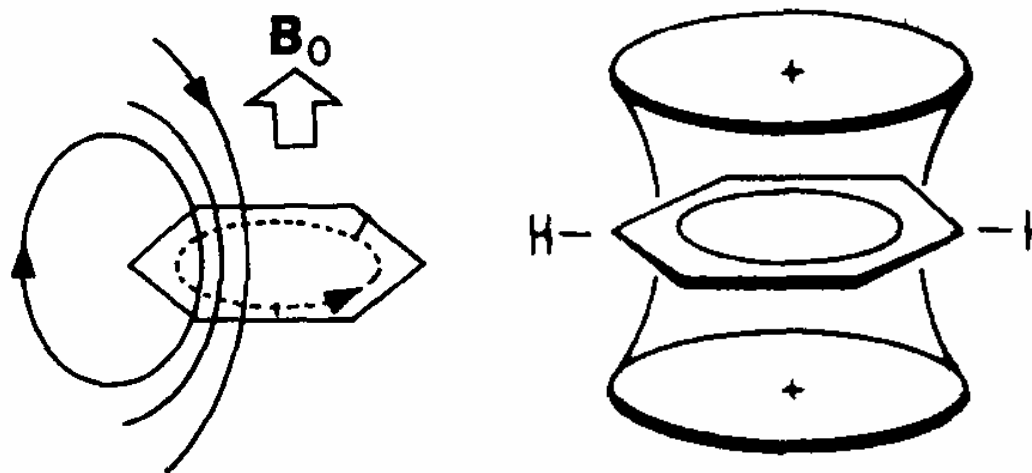
Innerhalb des  $sp^2$ -Bereiches sind zwei Einflüsse zu beachten:

**(a) Anisotropieeffekte**

$$\delta(\text{aromat.-H}) > \delta(\text{olefin.-H})$$

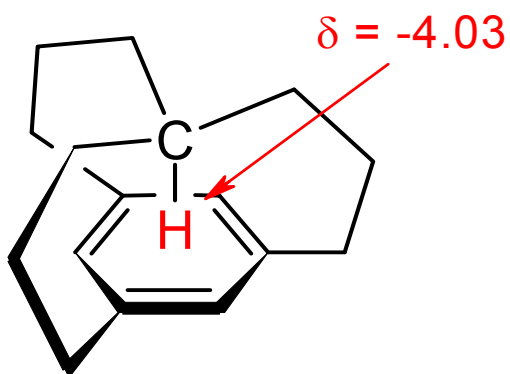
Dies ist eine Konsequenz der anisotropen Elektronenverteilung im Molekül und wird bei Aromaten nach *Pople* durch den **Ringstrom-Effekt** erklärt:

Durch das äußere Magnetfeld  $B_0$  wird im Aromaten ein Ringstrom induziert, der seinerseits ein  $B_0$  entgegen gerichtetes Magnetfeld erzeugt. Dieses schwächt  $B_0$  oberhalb der Ringebene ab (Abschirmung; kleineres  $\delta$ ), während es  $B_0$  in der Ringebene verstärkt (Entschirmung = geringere Abschirmung; größeres  $\delta$ ).

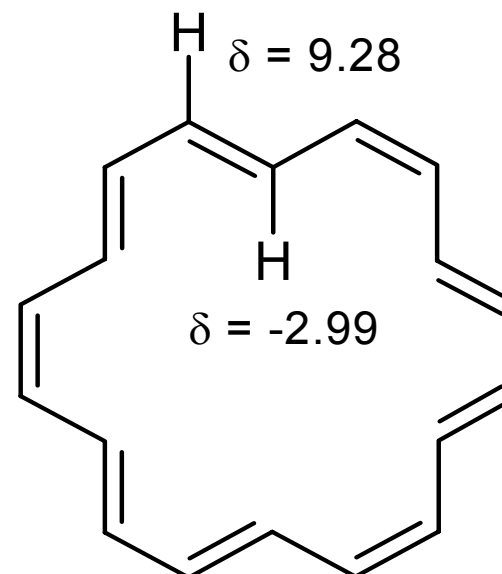


## Beispiele für die Abschirmung oberhalb bzw. innerhalb der Ringebene:

### Cyclophan

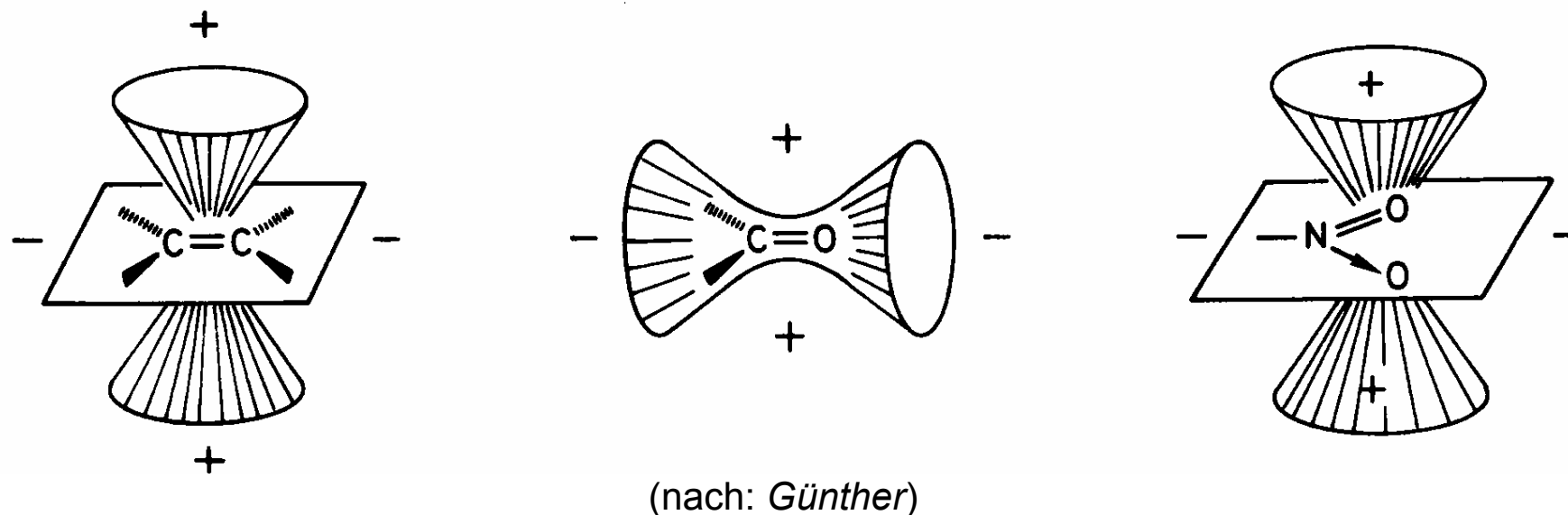


### [18-Annulen]



Werte **gemessen bei tiefer Temperatur**;  
bei Raumtemperatur schneller  
Austausch mit Durchschnittssignal  
bei  $\delta = 5.45$ .

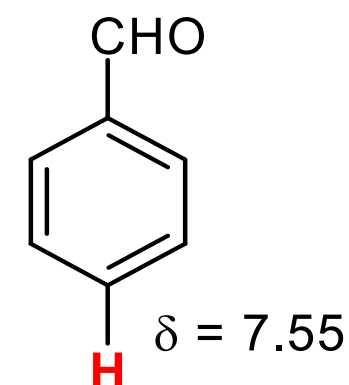
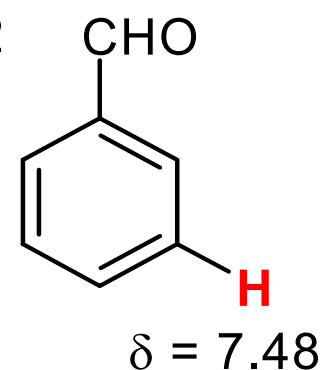
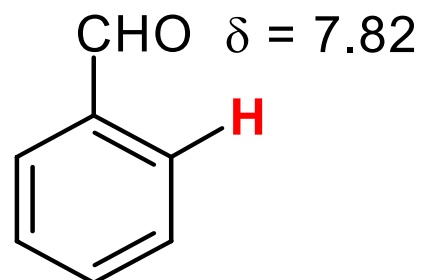
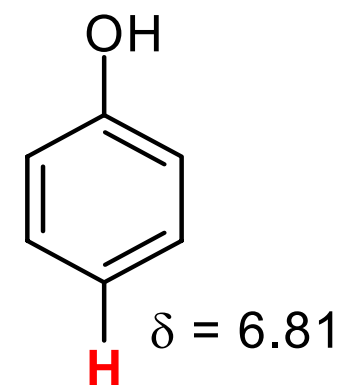
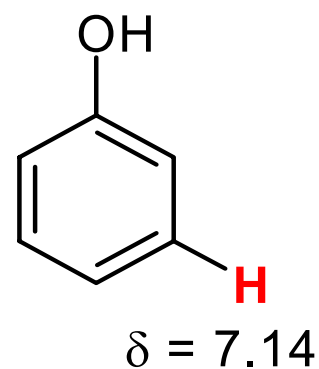
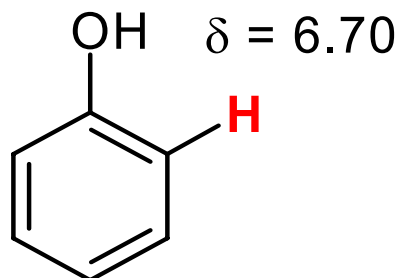
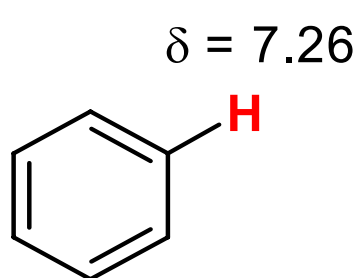
Auch andere funktionelle Gruppen üben Anisotropieeffekte aus, z.B. die Carbonylgruppe (C=O), Doppel- und Dreifachbindungen, aber auch Substituenten wie die Nitrogruppe:



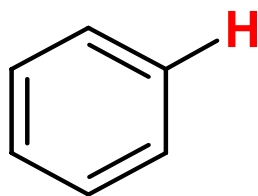
Ein positives Vorzeichen bedeutet Abschirmung (kleineres  $\delta$ ), ein negatives Entschirmung (größeres  $\delta$ ).

Sogar eine C-C-Einfachbindung übt einen Anisotropieeffekt aus.

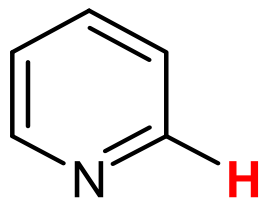
**(b) Induktive und mesomere Effekte** in ungesättigten Systemen, z.B. Phenol und Benzaldehyd:



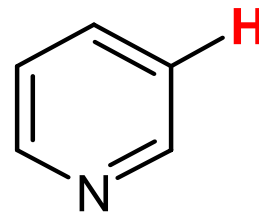
## Einflüsse der Heteroatome in Heteroaromaten



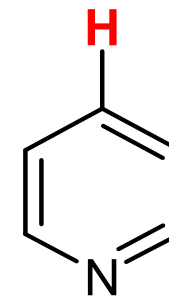
$$\delta = 7.26$$



$$\delta = 8.59$$

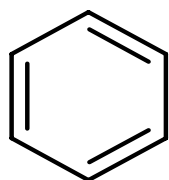


$$\delta = 7.38$$



$$\delta = 7.75$$

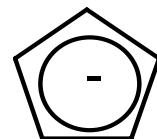
## und $\pi$ -Elektronendichten in Aromaten



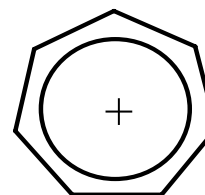
$$\delta = 7.26$$



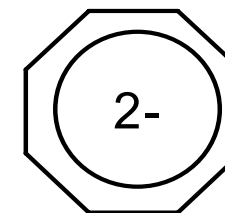
$$\delta = 11.1$$



$$\delta = 5.5$$



$$\delta = 7.7$$



$$\delta = 5.7$$



In gewissen Grenzen ist es möglich, durch empirische **Inkrementenregeln**  $^1\text{H}$ -chemische Verschiebungen mit befriedigender Präzision vorauszusagen. Diese Regeln gelten jeweils nur für ein ganz **bestimmtes Molekülgerüst oder -fragment**, dem ein **Grundwert** ( $\delta$ -Wert für die unsubstituierte Verbindung) zugeordnet wird. Dazu werden dann – je nach vordefinierter Stellung – **Inkrementenwerte** von häufig auftretenden **Substituenten** hinzuaddiert.

**Beispiel: Disubstituierte Methane,  $\text{R}^1\text{-CH}_2\text{-R}^2$  (Shoolery-Regel)**

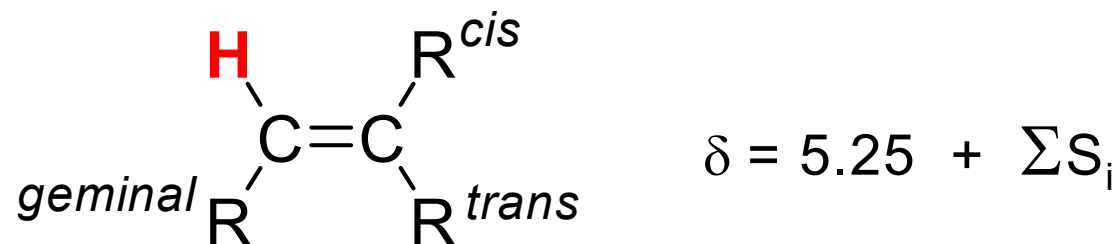
$$\delta(\text{CH}_2) = 1.25 + \sum a_i$$

$\text{R}^i$	Alkyl	Ph	OH	Cl	Br	I	$\text{C}\equiv\text{N}$
$a_i$	0	1.3	1.7	2.0	1.9	1.4	1.2

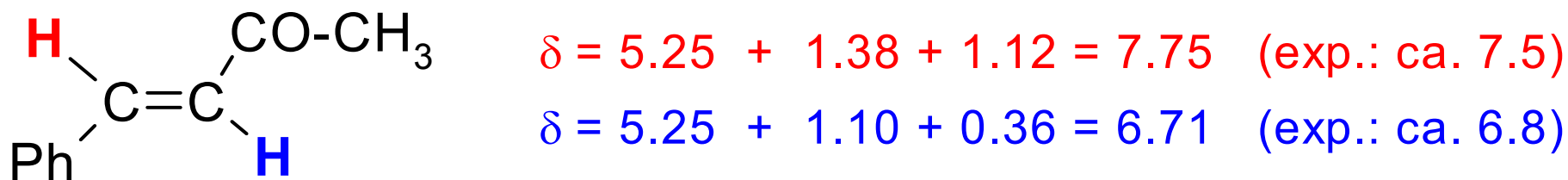
$\text{Ph-CH}_2\text{OH}$ , berechnet:  $\delta = 1.25 + 1.3 + 1.7 = 4.25$ ; experimentell:  $\delta = 4.4$

Diese Regel kann sogar auf trisubstituierte Methane ausgedehnt werden.

**Regel für olefinische Protonen;** hier muss die relative Stellung der Substituenten beachtet werden, da es drei verschiedene Positionen gibt:



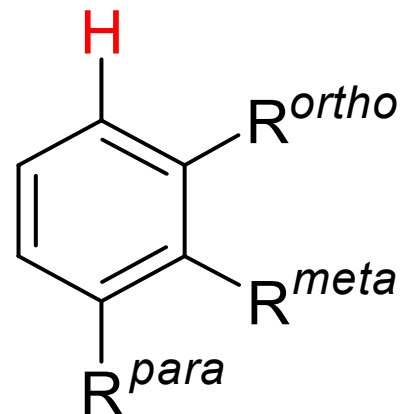
R	<i>geminal</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>
-CO-R	1.10	1.12	0.87
-Ph	1.38	0.36	-0.07



Eine eindeutige Zuordnung der beiden olefinischen Protonen ist also möglich.

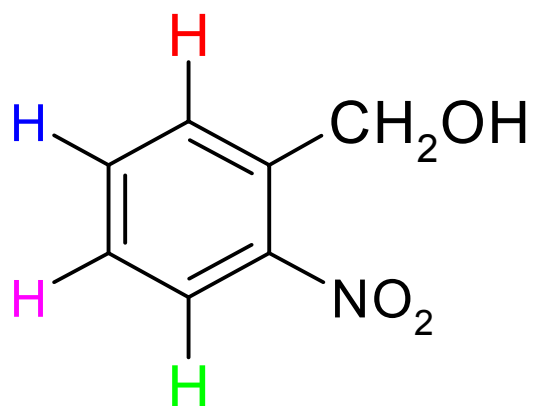
**Regel für aromatische Protonen;** auch hier muss die relative Stellung der Substituenten beachtet werden:

$$\delta = 7.26 + \sum S_i$$



**Beispiel:** *o*-Nitrobenzylalkohol

R	<i>ortho</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>	
-NO <sub>2</sub>	0.95	0.26	0.38	
-CH <sub>2</sub> OH	-0.07	-0.07	-0.07	(zufällig gleich)



$$\delta = 7.26 + (-0.07) + 0.26 = 7.45 \text{ (exp.: ca. 7.5)}$$

$$\delta = 7.26 + (-0.07) + 0.38 = 7.57 \text{ (exp.: ca. 7.8)}$$

$$\delta = 7.26 + (-0.07) + 0.26 = 7.45 \text{ (exp.: ca. 7.5)}$$

$$\delta = 7.26 + (-0.07) + 0.95 = 8.14 \text{ (exp.: ca. 8.1)}$$

Auch wenn die Präzision der Vorhersage nicht immer sehr überzeugend ist, gelingt es meist doch, zumindest die Reihenfolge der Signale nachzuvollziehen.

Die Regel versagt aber leicht, wenn die Substituenten über den Benzolring sterisch oder elektronisch miteinander in Wechselwirkung treten (mangelnde Additivität der Inkremente).

**Merke:** Inkrementenregeln sind häufig sehr nützlich, sollten aber immer nur als grobes Hilfsmittel angesehen werden. Sie können niemals experimentelle Befunde widerlegen.