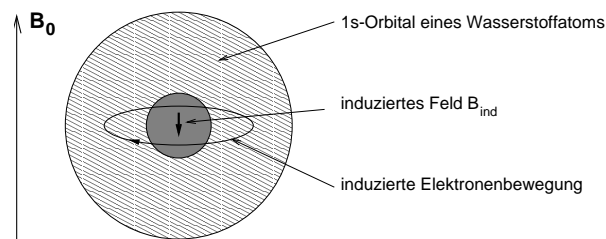


## Die Strukturabhängigkeit der chemischen Verschiebung

### 1. Abschirmung in einem Atom (wie bisher geschildert)

- Die Elektronenverteilung in einem Wasserstoffatom ist sphärisch.



- Die induzierte Ladungszirkulation führt zu einem induzierten Feld  $B_{ind}$ , entgegen  $B_0$  gerichtet (Diamagnetismus). Der Kern wird abgeschirmt und erfährt ein effektives Magnetfeld  $B_{eff} < B_0$ .

### 2. Abschirmung in einem Molekül

Für Protonen in einem *Molekül* wird die Abschirmung im wesentlichen von zwei Faktoren bestimmt:

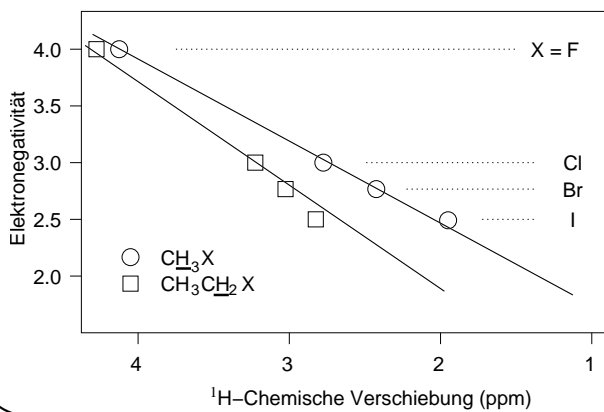
- Die vorher beschriebene *diamagnetische* Abschirmung, die von der **Elektronendichte** um den jeweiligen Kern abhängig ist.
- Der magnetische Einfluß **benachbarter** Atomgruppen im Molekül.

Für andere Kerne ist die Lage komplizierter, weil hier nicht nur *s*-Elektronen vorhanden sind, sondern *p*-, *d*-, usw. Elektronen, die nicht sphärisch verteilt sind. In einem Magnetfeld  $B_0$  erzeugt die Zirkulation dieser Elektronen starke Magnetfelder entlang verschiedener Richtungen im Molekül und die chemische Verschiebungen können über einen sehr großen Bereich verstreut sein (z.B. für  $^1H$  **10 ppm**, aber für  $^{13}C$  **250 ppm**).

### 3. Induktiver Effekt

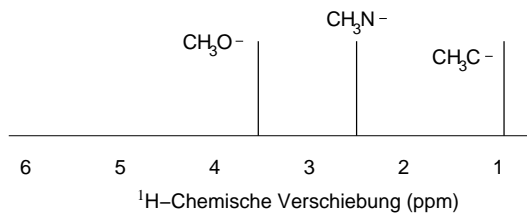
In organischen Molekülen sind die Protonen meistens nicht direkt an die **elektronegativen** Elemente gebunden. Deren Einfluß wird über das Kohlenstoff-Gerüst weitergeleitet. Die **Ladungsdichte** am benachbarten Kohlenstoff-Atom ist dann für die **Abschirmung** bestimmend

- Es gibt eine Korrelation zwischen *Elektronegativität* der Substituenten und Abschirmung des Protons
- Alkylhalogenide

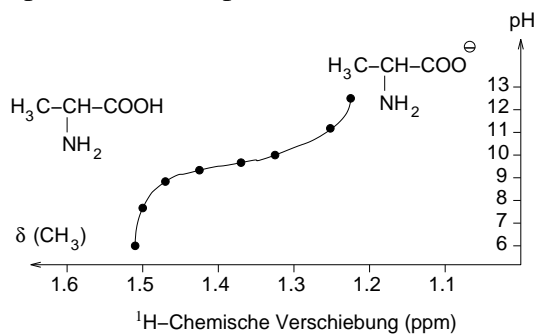


	Elektro-negativität	$\delta(\text{CH}_3)$ (ppm)
$\text{CH}_3\text{F}$	4.0	4.13
$\text{CH}_3\text{Cl}$	3.0	2.84
$\text{CH}_3\text{Br}$	2.8	2.45
$\text{CH}_3\text{I}$	2.5	1.98
$\text{CH}_3\text{H}$	2.1	0.13

- Methylgruppen



- Auswirkung des pH-Werts (Beispiel Alanin)

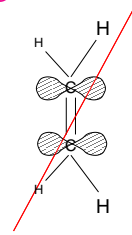


#### 4. Einfluß von Nachbargruppen auf die $^1\text{H}$ -Verschiebungen

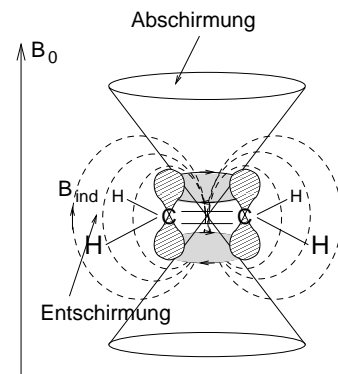
- CC-Doppelbindungen ( z.B. **Olefin** )

In Lösung sind alle Orientierungen der Moleküle möglich. Aber nur, wenn das Molekül mit seine Doppelbindung senkrecht zu  $B_0$  liegt, ist eine starke **Elektronen-Zirkulation** in der  $\pi$ -Bindung

möglich. In der parallelen Orientierung ist die Elektronen-Zirkulation vernachlässigbar. Nur die senkrechte Orientierung spielt eine Rolle für die Protonen



Parallel

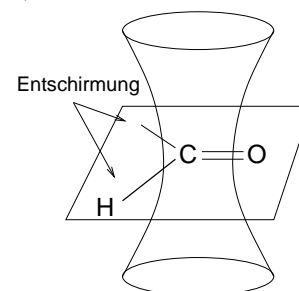


Senkrecht

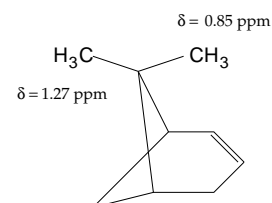
Verschiebung. Im Bereich der Protonen wird  $B_{eff}$  durch das induzierte Feld  $B_{ind}$  **verstärkt**. Daher kommen die Signale von olefinischen Protonen im Spektrum weiter **links** (4 - 7 ppm).

- Carbonyl-Doppelbindungen( z.B. **Aldehyd** )

Ähnlich wie bei der CC-Doppelbindungen liegen aldehydische Protonen im Entschirmungsbereich. Hinzu kommt die Elektronegativität des Sauerstoffs. Aldehydische Protonen werden stark entschirmt und kommen **ganz links** im Spektrum ( $\delta \approx 10$  ppm).

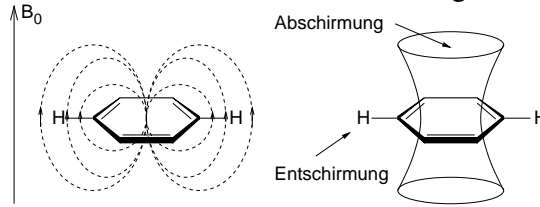


- Protonen können im Abschirmungsbereich einer Doppelbindung liegen



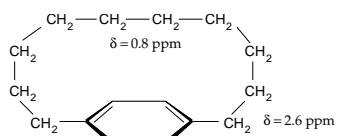
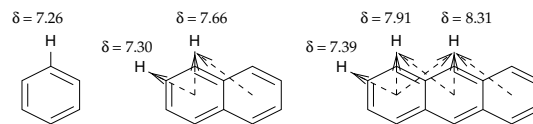
• Aromatische Ringe

Wie für Moleküle mit Doppelbindungen sind für Aromaten alle Orientierungen in Lösung möglich. Auch hier ist nur eine Orientierung von Bedeutung: nämlich die Orientierung mit Benzolring senkrecht zu  $B_0$ . So können die Elektronen einen „Ringstrom“ bilden



und ein  $B_{ind}$  induzieren, das im Bereich der Protonen  $B_{eff}$  verstärkt. Aromatische Protonen werden stärker entschirmt als olefinische und ihre Signale kommen daher weiter links im Spektrum ( 6 - 9 ppm ).

Die Entschirmung eines Protons hängt von der Entfernung zur Ringmitte ab



⇐ Abschirmung ist auch möglich.

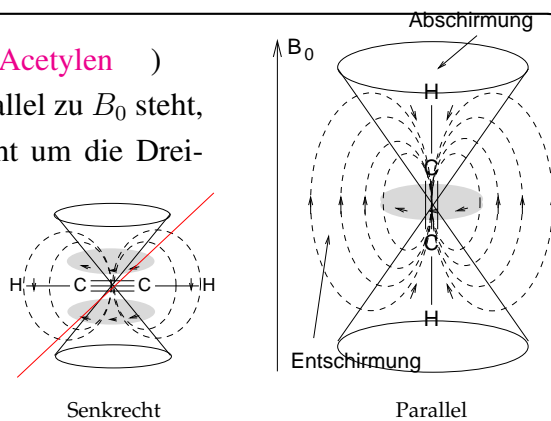
• Dreifachbindungen (z.B. Acetylen )

Wenn die Molekülachse parallel zu  $B_0$  steht, können die Elektronen leicht um die Dreifachbindung zirkulieren.

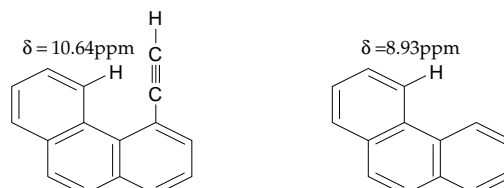
Im Bereich der Protonen wird ein starkes  $B_{ind}$  erzeugt, das entgegen  $B_0$  gerichtet ist.

$B_{eff}$  wird kleiner,

$\nu$  wird kleiner und die Signale kommen weiter rechts. Wenn das Molekül senkrecht zu  $B_0$  steht, ist die Elektronen-Zirkulation eingeschränkt und die Entschirmung im Bereich der Protonen ist schwach und vernachlässigbar. Acetylenische Signale kommen daher bei etwa 2 ppm .

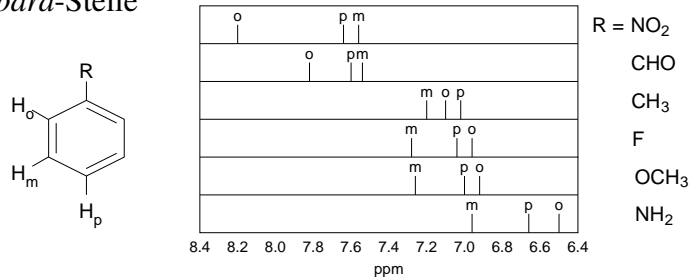


Entschirmung im Bereich einer Dreifachbindung ist auch möglich

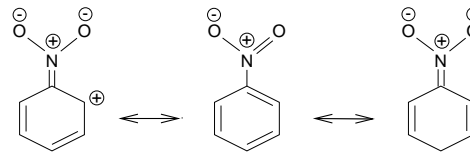


### 5. Substituenten-Effekte in aromatischen Ringen

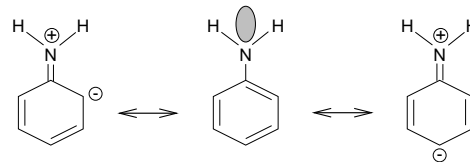
- Mesomerie führt zur Änderung der **Ladungsdichte** vorwiegend in *ortho*- und *para*-Stelle



- Substituenten mit **-M** Effekt verursachen **Entschirmung**

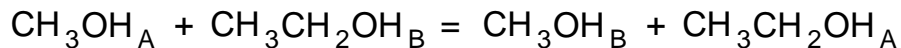


- Substituenten mit **+M** Effekt verursachen **Abschirmung**



### 6. Austauschbare Protonen: -OH, -NH, -NH<sub>2</sub>

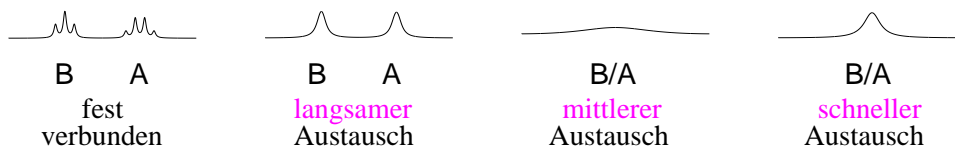
Protonen in Alkoholen und Aminen können leicht austauschen:



Da die Verschiebungen von H<sub>A</sub> und H<sub>B</sub> unterschiedlich sein können, würde man zwei Signale erwarten. Wenn der Austausch **langsam** ist, sieht man tatsächlich **zwei** Signale, aber bei immer schnellerem Austausch (weil z.B. Säure oder Base vorhanden ist), sieht das Spektrum anders aus.

Zunächst verschwindet die **Aufspaltung** der Signalen von H<sub>A</sub> und H<sub>B</sub>, weil ihre Ursache (dass die Protonen lang genug in einem Zustand **parallel** oder **antiparallel** zu B<sub>0</sub> stehen) verschwunden ist.

Die Signale von H<sub>A</sub> und H<sub>B</sub> werden breit und bei **sehr schnellem** Austausch „schmelzen“ sie zusammen, weil das Gerät nicht mehr ihre einzelne Frequenzen messen kann, sondern nur eine gemittelte Frequenz.

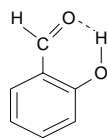


### 7. Abschirmung durch Wasserstoffbrückenbildung

- Wasserstoffbrückenbildung führt zu Entschirmung d.h. die Signale kommen weiter links (theoretische Erklärungen sind bisher unzureichend).
- Für *inter*-molekulare Wasserstoffbrücken ist die Verschiebung **konzentrationsabhängig** : z.B. Ethanol in  $\text{CCl}_4$  bei  $40^\circ\text{C}$

Konz.(%)	100	10	5	0.5
$\delta_{OH}$ (ppm in $\text{CCl}_4$ )	5.2	4.2	3.6	1.1

- Die Verschiebungen von *intra*-molekularen Wasserstoffbrücken sind konzentrations **un** abhängig: z.B. Salicylaldehyd

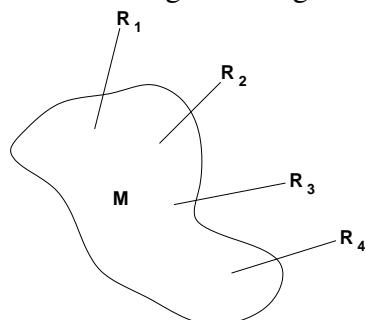


Konz. (%)	100	5
$\delta$ (ppm in $\text{CCl}_4$ )	11.1	11.0

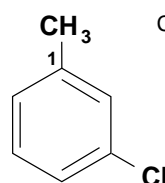
- Wasserstoffbrückenbildung kann zu sehr **hochfrequenter** Verschiebung führen: z.B. Carbonsäuren,  $\delta_{OH} \approx 15 \text{ ppm}$  .

### 7. Voraussage der Chemischen Verschiebung: Substituenteneinflüsse

- In erster Näherung verhalten sich die Substituenteneinflüsse **additiv** .
- Diese Substituenteneinflüsse  $S(\delta)$  (sogenannte *Inkrementen* ) lassen sich auf der Basis des vorhandenen experimentellen Materials aufstellen.
- Die Voraussage der Resonanzfrequenzen für ein bestimmtes C einer Verbindung ist gut, wenn keine starken elektronischen oder sterischen Wechselwirkungen vorliegen.



$$\delta = \delta_M + \sum_i S_{R_i} (+\text{Korrekturen})$$

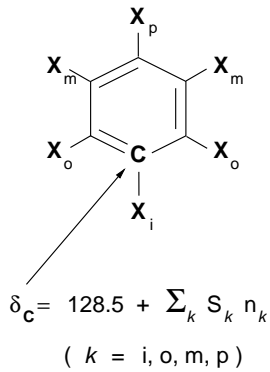


$$\begin{aligned} C_1 &= \text{Grundwert} + \text{CH}_3 \text{ (ipso)} + \text{Cl (meta)} \\ &\quad \text{(Aromat)} \\ &= 128.5 + 9.2 + 1.4 \\ &= 139.1 \text{ ppm} \end{aligned}$$

8.  $^{13}\text{C}$  - „Inkremente“

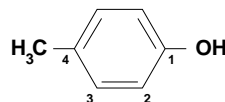
## • Benzole

Grundwert = 128.5 ppm



X	$S_{\text{ipso}}$	$S_{\text{ortho}}$	$S_{\text{meta}}$	$S_{\text{para}}$
CH <sub>3</sub>	9.2	0.7	-0.1	-3.1
CH <sub>2</sub> OH	12.4	-1.2	0.2	-1.1
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	13.1	-1.1	0.4	-1.1
C≡CH	-6.2	3.6	-0.4	-0.3
COOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2.1	1.0	-0.5	3.9
CONR <sub>2</sub>	5.0	-1.2	0.1	3.4
OH	26.9	-12.8	1.4	-7.4
OCH <sub>3</sub>	31.4	-14.4	1.0	-7.7
OCOCH <sub>3</sub>	22.4	-7.1	0.4	-3.2
CN	-15.7	3.6	0.7	4.3
NH <sub>2</sub>	18.2	-13.4	0.8	-10.0
NO <sub>2</sub>	19.9	-4.9	0.9	6.1
F	34.8	-13.0	1.6	-4.4
Cl	6.3	0.4	1.4	-1.9
Br	-5.8	3.2	1.6	-1.6
I	-34.1	8.9	1.6	-1.1

## – Beispiel: p-Kresol



$$\delta_1 = 128.5 + 26.9 - 3.1 = 152.3 \text{ (gem.: 152.6)}$$

$$\delta_2 = 128.5 - 12.8 - 0.1 = 115.6 \text{ (gem.: 115.3)}$$

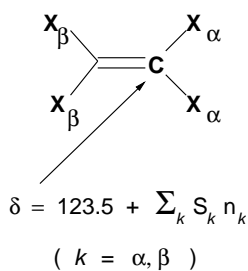
$$\delta_3 = 128.5 + 1.4 + 0.7 = 130.6 \text{ (gem.: 130.2)}$$

$$\delta_4 = 128.5 - 7.4 + 9.2 = 130.3$$

(gem.: 130.5)

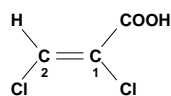
## • Olefine

Grundwert = 123.5 ppm



X	$S_{\alpha}$	$S_{\beta}$
CH <sub>3</sub>	10.6	-7.9
CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	15.5	-9.7
COCH <sub>3</sub>	15.0	5.8
COOH	4.2	8.9
COOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	6.3	7.0
OCH <sub>3</sub>	29.4	-38.9
OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	28.5	-39.8
OCOCH <sub>3</sub>	18.4	-26.7
CN	-15.1	14.2
NO <sub>2</sub>	22.3	-0.9
F	24.9	-34.3
Cl	2.6	-6.1
Br	-7.9	-1.4
I	-38.1	7.0

## – Beispiel: Dichloracrylsäure



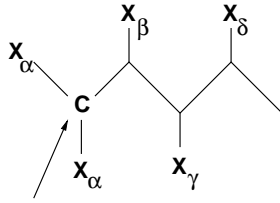
$$\delta_1 = 123.5 + 4.2 + 2.6 - 6.1 = 124.2$$

$$\delta_2 = 123.5 + 8.9 - 6.1 + 2.6 = 128.9 \text{ (gem.: 132.6)}$$

(gem.: 129.3)

• Aliphaten

Grundwert = -2.3 ppm

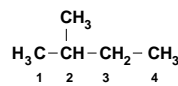


$$\delta = -2.3 + \sum_k S_k n_k$$

( k =  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  )

X	S $_{\alpha}$	S $_{\beta}$	S $_{\gamma}$	S $_{\delta}$
CH <sub>3</sub> ,CH <sub>2</sub> ,CH,C	9.1	9.4	-2.5	0.3
NH <sub>2</sub>	28.6	11.5	-4.9	0.3
NO <sub>2</sub>	64.5	3.1	-4.7	-1.0
OH( <i>prim</i> )	48.3	10.2	-5.8	0.3
OH( <i>sek</i> )	44.5	9.7	-3.3	0.2
OH( <i>tert</i> )	39.7	7.3	-1.8	0.3
OR	58.0	8.1	-4.7	1.4
OCOCH <sub>3</sub>	51.1	7.1	-4.8	1.1
F	70.1	7.8	-6.8	0
Cl	31.2	10.5	-4.6	0.1
Br	20.0	10.6	-3.1	0.1
I	-6.0	11.3	-1.0	0.2

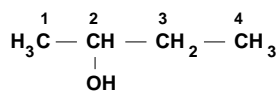
- Der Grundkörper in dieser Tabelle für Aliphaten ist eigentlich das Molekül Methan. Es lässt sich nicht nur durch Gruppen wie -OH oder -Cl substituieren, sondern auch durch zusätzlichen -CH<sub>x</sub>-Gruppen: so entstehen die Aliphaten.
- Beispiel: Isopentan



$$\begin{aligned} \delta_1 &= -2.3 + 1 * 9.1 + 2 * 9.4 - 1 * 2.5 = 23.1 \\ \delta_2 &= -2.3 + 3 * 9.1 + 1 * 9.4 - 0 * 2.5 = 34.4(\text{gem.: } 29.7) \\ \delta_3 &= -2.3 + 2 * 9.1 + 2 * 9.4 - 0 * 2.5 = 34.7(\text{gem.: } 31.7) \\ \delta_4 &= -2.3 + 1 * 9.1 + 1 * 9.4 - 2 * 2.5 = 11.4(\text{gem.: } 11.4) \end{aligned}$$

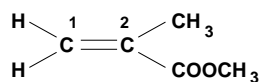
(gem.: 21.9)

• Beispiele



$$\begin{array}{r} \delta^1 = -2.3 \\ + 9.1 \\ + 9.4 + 9.7 \\ - 2.5 \\ \hline 23.4 \text{ (gem } 22.6) \end{array} \qquad \begin{array}{r} \delta^2 = -2.3 \\ + 2 * 9.1 \\ + 44.5 \\ + 9.4 \\ \hline 69.8 \text{ (gem } 68.7) \end{array}$$

$$\begin{array}{r} \delta^3 = -2.3 \\ + 2 * 9.1 \\ + 9.7 \\ + 9.4 \\ \hline 35.0 \text{ (gem } 32.0) \end{array} \qquad \begin{array}{r} \delta^4 = -2.3 \\ + 9.1 \\ + 9.4 \\ - 2.5 - 3.3 \\ \hline 10.4 \text{ (gem } 9.9) \end{array}$$

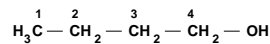


$$\begin{array}{r} \delta^1 = 123.5 \\ - 7.9 \\ + 7.0 \\ \hline 122.6 \text{ (gem } 122.3) \end{array} \qquad \begin{array}{r} \delta^2 = 123.5 \\ + 10.6 \\ + 6.3 \\ \hline 140.4 \text{ (gem } 139.9) \end{array}$$



• Übung 1

E

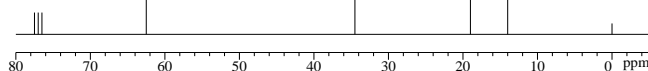


$$\delta^1 = -2.3 + 9.1 + 9.4 - 2.5 + 0.3 = 14.0 \text{ ppm}$$

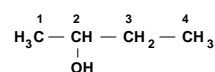
$$\delta^2 = -2.3 + 2 \times 9.1 + 9.4 - 5.8 = 19.5 \text{ ppm}$$

$$\delta^3 = -2.3 + 2 \times 9.1 + 9.4 + 10.2 = 35.5 \text{ ppm}$$

$$\delta^4 = -2.3 + 9.1 + 48.3 + 9.4 - 2.5 = 62.0 \text{ ppm}$$



H

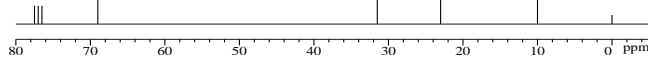


$$\delta^1 = -2.3 + 9.1 + 9.4 + 9.7 - 2.5 = 23.4 \text{ ppm}$$

$$\delta^2 = -2.3 + 2 \times 9.1 + 44.5 + 9.4 = 69.8 \text{ ppm}$$

$$\delta^3 = -2.3 + 2 \times 9.1 + 9.7 + 9.4 = 35.0 \text{ ppm}$$

$$\delta^4 = -2.3 + 9.1 + 9.4 - 2.5 - 3.3 = 10.4 \text{ ppm}$$



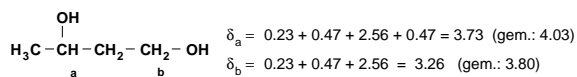
9.  $^1\text{H}$  - „Inkremente“

Ähnliche Regeln gibt es auch für die  $^1\text{H}$ -Spektroskopie.

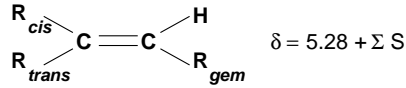
• Methan-Derivate

$\text{X}-\text{CH}_2-\text{Y}$		$\delta = 0.23 + S_x + S_y$	
X	S	X	S
Cl	2.53	$\text{C}\equiv\text{CH}$	1.44
Br	2.33	$\text{C}\equiv\text{N}$	1.70
I	1.82	$\text{CH}_3$	0.47
$\text{NRR}^1$	1.57	Phenyl	1.85
OR	2.36	OH	2.56
SR	1.64	OCOR	3.13
$\text{CR}=\text{O}$	1.70	COOR	1.55
$\text{CR}=\text{CR}^1\text{R}^2$	1.32	$\text{CF}_3$	1.14

Zum Beispiel für 1,3-Butandiol



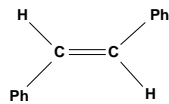
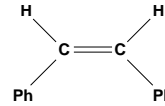
- Olefinische Verbindungen



R	$S_{gem}$	$S_{cis}$	$S_{trans}$
H	0	0	0
Alkyl	0.44	-0.26	-0.29
CH <sub>2</sub> O, CH <sub>2</sub> I	0.67	-0.02	-0.07
CH <sub>2</sub> S	0.53	-0.15	-0.15
Aromat	1.35	0.37	-0.10
F	1.51	-0.43	-1.05
Cl	1.00	0.19	0.03
Br	1.04	0.40	0.55
I	1.11	0.78	0.85
NR <sub>2</sub>	0.69	-1.19	-1.31

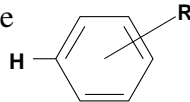
- Beispiel: Stilben

$$\delta = 5.28 + 1.35 - 0.10 = 6.53 \quad (\text{gem.: } 6.55)$$



$$\delta = 5.28 + 1.35 + 0.37 = 7.00 \quad (\text{gem.: } 7.10)$$

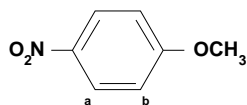
- Substituierte Benzole



$$\delta = 7.27 + \Sigma S$$

R	$S_{ortho}$	$S_{meta}$	$S_{para}$
NO <sub>2</sub>	0.95	0.17	0.33
CHO	0.58	0.21	0.27
CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0.14	-0.09	-0.18
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.01	-0.01	-0.24
CH <sub>2</sub> OH	-0.1	-0.1	-0.1
CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	0	0	0
F	-0.30	-0.02	-0.22
Cl	0.02	-0.06	-0.04
Br	0.22	-0.13	-0.03
I	0.04	-0.26	-0.03
OCH <sub>3</sub>	-0.43	-0.09	-0.37
OCOCH <sub>3</sub>	-0.21	-0.02	0
OH	-0.50	-0.14	-0.4
NH <sub>2</sub>	-0.75	-0.24	-0.63
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0.60	-0.10	-0.62

- Beispiel: p-Nitroanisol



$$\delta_a = 7.27 + 0.95 - 0.09 = 8.13 \quad (\text{gem.: } 8.15)$$

$$\delta_b = 7.27 - 0.43 + 0.17 = 7.01 \quad (\text{gem.: } 6.88)$$

### Fragen zu NMR

- Warum ist  $B_{eff}$  kleiner als  $B_0$ ?
- Warum kommt das Protonensignal von  $\text{CH}_3\text{F}$  weiter links im Spektrum als das von  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ? Gilt das auch für das Kohlenstoffsignal? Wo kommt das Protonensignal von  $\text{CHCl}_3$ ?
- Wo liegen die Ab- bzw. Entschirmungsbereiche bei einem Olefin? Welche Auswirkung hat das auf die Protonen (mit Erklärung)?
- Wo liegen die Ab- bzw. Entschirmungsbereiche bei einem Aromat? Welche Auswirkung hat das auf die Protonen (mit Erklärung)?
- Wo liegen die Ab- bzw. Entschirmungsbereiche bei einer Dreifachbindung? Welche Auswirkung hat das auf die Protonen (mit Erklärung)?

- Warum sind die Protonensignale von Hydroxyl-Gruppen oft breit? Wann sind sie schmal und aufgespalten?
- Im Protonenspektrum eines Moleküls sehen Sie ein scharfes Signal links (10.0ppm) und ein breites Signal noch weiter links. Welche funktionelle Gruppen sind vorhanden?
- Rechnen Sie die Protonenverschiebungen für *p*-Nitroanilin aus. Warum sind die Verschiebungen so unterschiedlich?
- Zeichnen Sie das Protonenspektrum von Ethylether (mit ppm-Skala).
- Zeichnen Sie das Protonenspektrum von Methylether (mit ppm-Skala).
- Zeichnen Sie das Protonenspektrum von Ethylene (mit ppm-Skala).