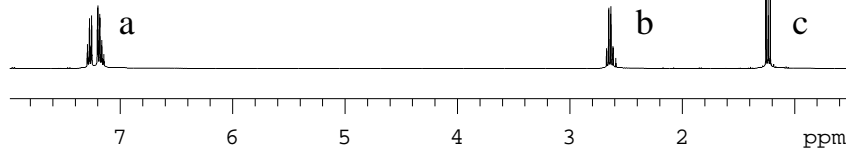
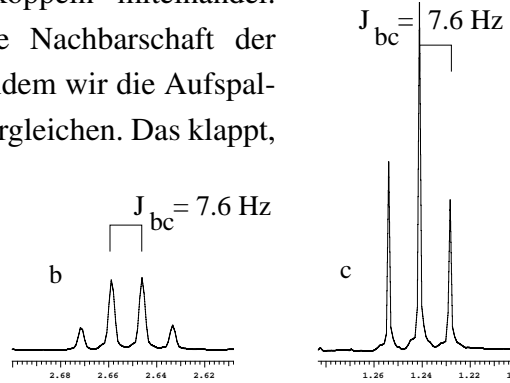


Spin-Entkopplung

1. ^1H -NMR-Spektrum von Ethylbenzol: $\text{Ph} - \overset{\text{a}}{\text{CH}_2} - \overset{\text{b}}{\text{CH}_3}$



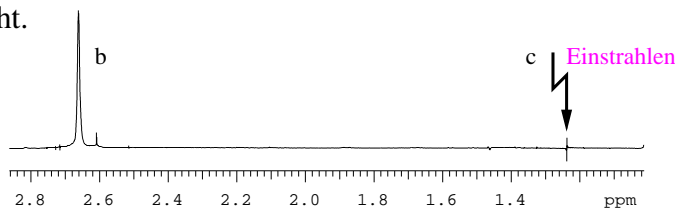
2. Die CH_3 - und CH_2 -Gruppen koppeln miteinander. Diese Kopplung (und damit die Nachbarschaft der Gruppen) können wir beweisen, indem wir die Aufspaltungen messen und miteinander vergleichen. Das klappt, wenn nur wenige Signale vorhanden sind, es wird aber schwierig, wenn **viele Multipletts** mit ähnliche Aufspaltungen da sind.



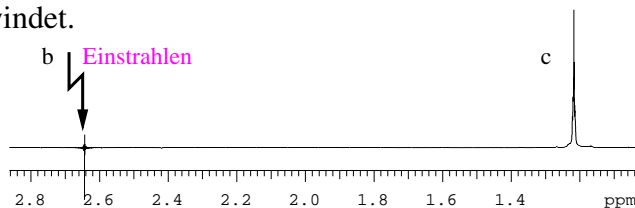
Gleiche Aufspaltung J_{bc} im Signal b und c: Beweis für **Nachbarschaft**

3. Man kann die Wechselwirkung direkt beweisen, indem man entweder auf dem Signal links (CH_2) oder rechts (CH_3) **einstrahlt**.

- Während der Messung wird auf das System mit mässiger Energie bei der CH_3 -Frequenz eingestrahlt. Die **Aufspaltung** der CH_2 -Gruppe verschwindet. Der Phenylrest merkt davon nichts. Signal a ändert sich nicht.

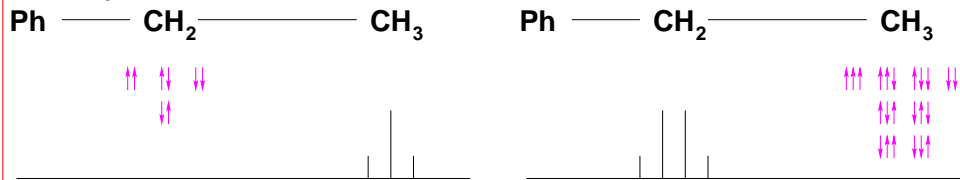


- Während der Messung wird auf das System mit mässiger Energie bei der CH_2 -Frequenz eingestrahlt. Die Aufspaltung der CH_3 -Gruppe verschwindet.



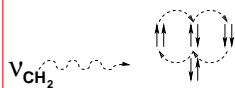
4. Eine einfache (nicht ganz richtige) Erklärung für diese „Spin-Entkopplung“:

Die Aufspaltung der CH_3 -Gruppe kommt zustande, weil die zwei Protonen der CH_2 -Gruppe insgesamt $4 (2^2)$ Orientierungs-Möglichkeiten in B_0 haben.

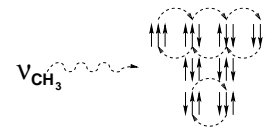


Dies setzt voraus, dass die CH_2 -Protonen ihre magnetische Orientierung beibehalten. (Die Linien des CH_3 -Signals haben die Intensitäten 1:2:1)

Entkopplung der CH_2 -Gruppe



Entkopplung der CH_3 -Gruppe

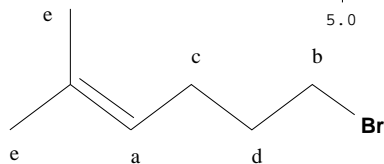
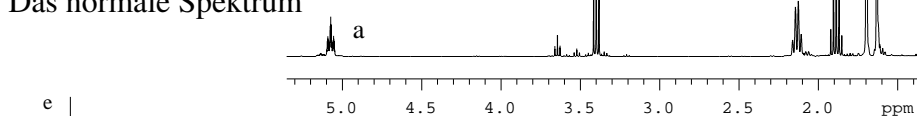


Strahlt man mit der CH_2 -Frequenz ein, ändern die Protonen ständig ihre Orientierung und die Aufspaltung des CH_3 -Signals **verschwindet**.

5. Anwendung I - Signalzuordnung

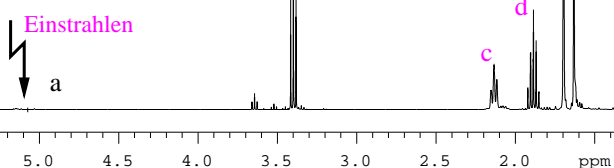
Wie können wir die Signale von c und d zuordnen?

- Das normale Spektrum



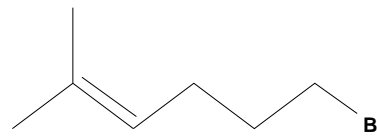
ändert sich bleibt gleich

- Eingestrahlt bei 5 ppm



6. Anwendung II - ^{13}C -Spektren

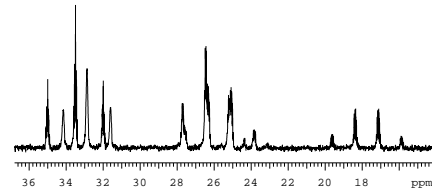
Nur die aliphatische Signale werden hier gezeigt



Das ^{13}C -Spektrum (^1H gekoppelt)

⇒ überlappende Multipletts

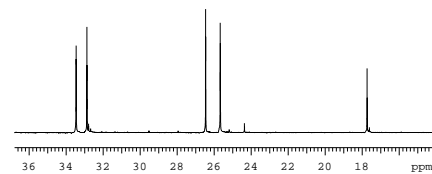
Meßdauer: 8 Std



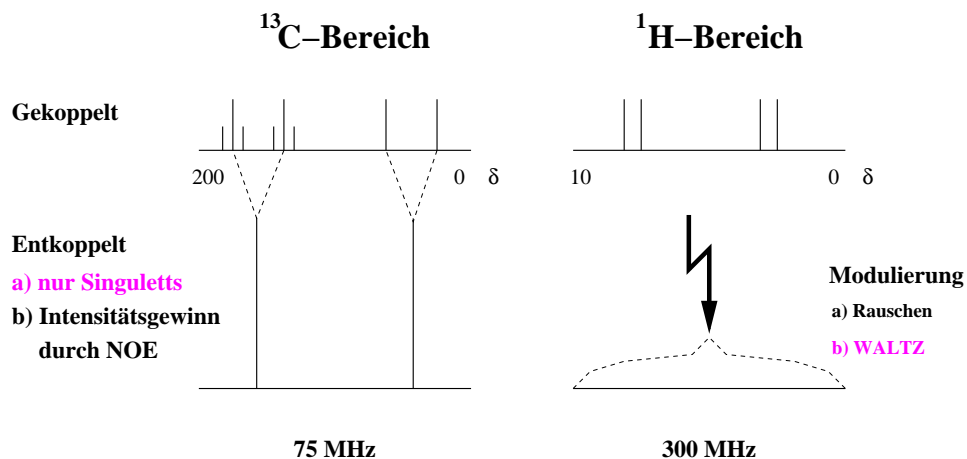
Das ^{13}C -Spektrum (^1H entkoppelt)

⇒ nur Singulett

Meßdauer: 1 Std



Die Entfernung der Aufspaltungen durch Entkopplung macht die Spektren leichter zu interpretieren, aber es bleiben Fragen offen: wie macht man das technisch und wie kann man die Signale trotzdem zuordnen?

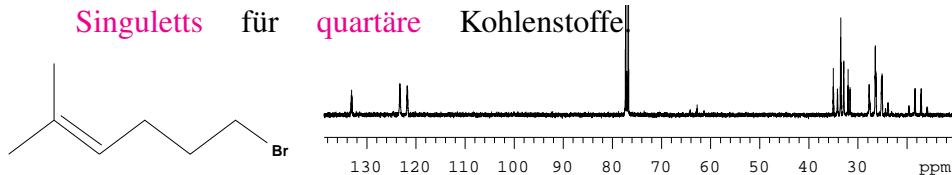
7. Breitband- ^1H -Entkopplung (Schematisch)

Um alle ^{13}C -Signale in Singulett umzuwandeln, müssen die relevanten Protonen entkoppelt werden. Das setzt voraus, dass alle ^1H -Frequenzen im Bereich von 0 bis 10 ppm eingestrahlt werden. Dies geschieht durch Modulierung der ^1H -Frequenz, entweder mit Rauschen oder mit Hilfe spezieller Sequenzen, wobei die Radiofrequenz-Phase regelmässig variiert wird.

Zuordnung: CH₃-, CH₂-, CH-, C

1. Informationsverlust durch BB-Entkopplung

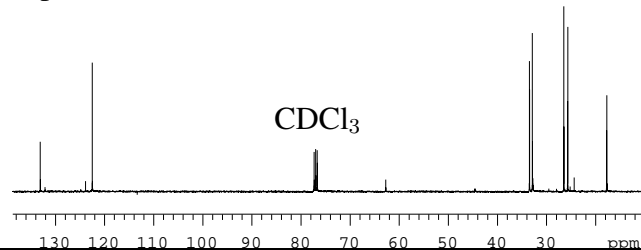
- Das ¹H-gekoppelte Spektrum zeigt Quartetts für CH₃-Gruppen, Triplets für CH₂-Gruppen, Dupletts für CH-Gruppen und Singulets für quartäre Kohlenstoffe



- Das ¹H-entkoppelte Spektrum dagegen zeigt nur Singulets. Zwar ist es leichter, die C-Signale zu zählen und ihre Verschiebungen zu bestimmen, aber die Multiplizitäts-Information ist nicht mehr vorhanden.

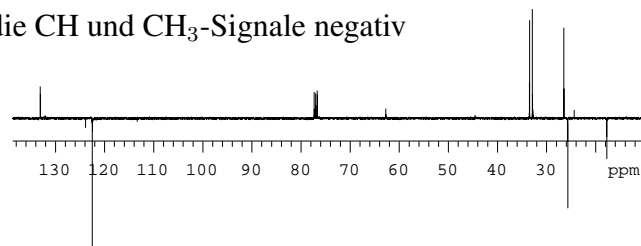
7 ¹³C-Singulets

CDCl₃

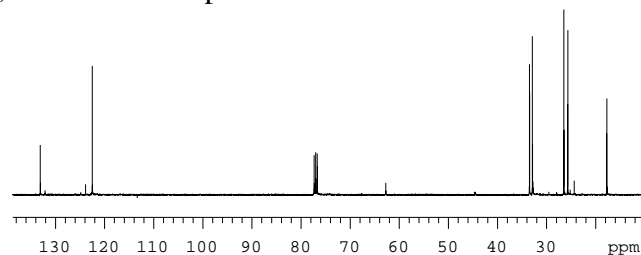


2. APT (Attached Proton Test)

- Ein erster Versuch dieses Manko zu umgehen, war das APT Experiment. Das APT Spektrum zeigt nur Singulets, allerdings sind die C- und CH₂-Signale positiv und die CH und CH₃-Signale negativ

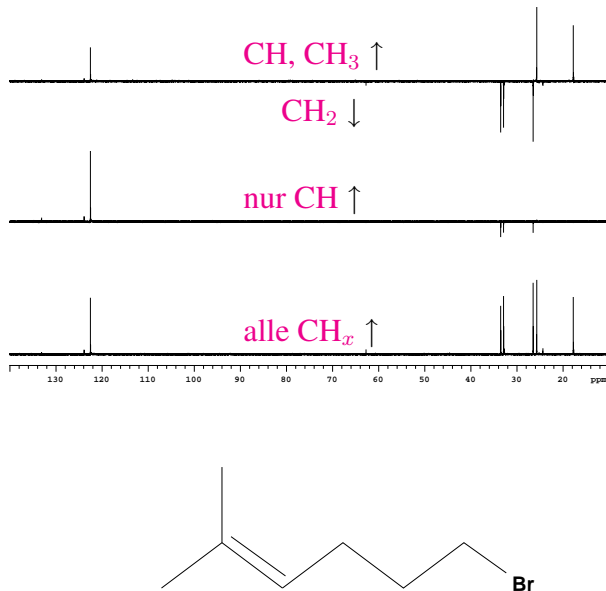


- Zum Vergleich: das „normale“ ¹³C-Spektrum

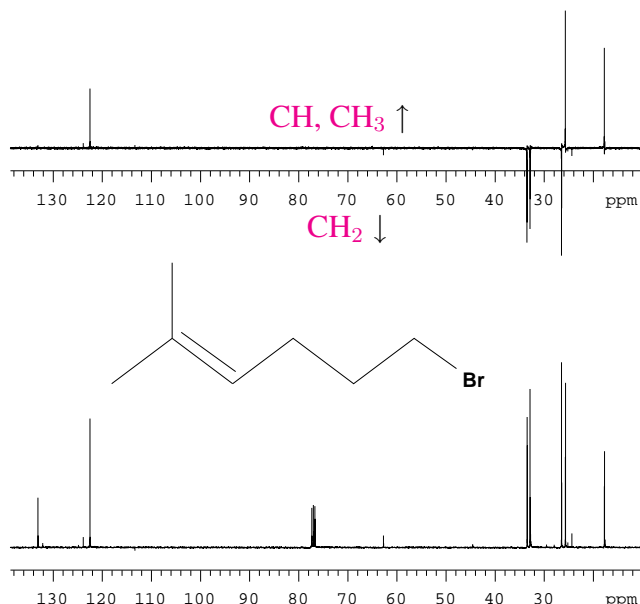


3. DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer)

- Besser gelungen ist das DEPT-Experiment, hier ist die vollständige Zuordnung der Signale bezüglich CH, CH₂ oder CH₃ möglich.



Maximal **3** DEPT-Spektren mit unterschiedlichen Aufnahme-Parametern können hintereinander gemessen werden. Oft aber wird nur das „oberste“ Spektrum gemessen, das die **CH-** und **CH₃** Signale **positiv** zeigt und die **CH₂-** Signale **negativ**. **Quartäre** Kohlenstoffe zeigen **keine** Signale in DEPT.



DEPT
Meßdauer: **15 Min**

¹³C (¹H entkoppelt)
Meßdauer: **1 Std**

Die Signale der quartären Kohlenstoffe fehlen

Die Empfindlichkeit für DEPT ist besser als für APT (das Signal-Rausch-Verhältnis ist besser)

Fragen zu NMR

- Was passiert, wenn in ein Spektrum bei einer Frequenz (oder mehreren) eingestrahlt wird? Erklären Sie genau. Geben Sie zwei Anwendungsbeispiele an.
- Was ist der Unterschied zwischen einem (^1H -entkoppelten) ^{13}C -Spektrum und einem (^1H -gekoppelten) ^{13}C -Spektrum?
 - welches verwenden wir normalerweise?
 - welche Vorteile bzw. Nachteile haben sie?
 - kann man gegen die Nachteile etwas tun? Wenn ja, was?
- Wieviele Arten von DEPT-Spektren gibt es?
 - was ist der Unterschied?
 - welches ist das nützlichste?