

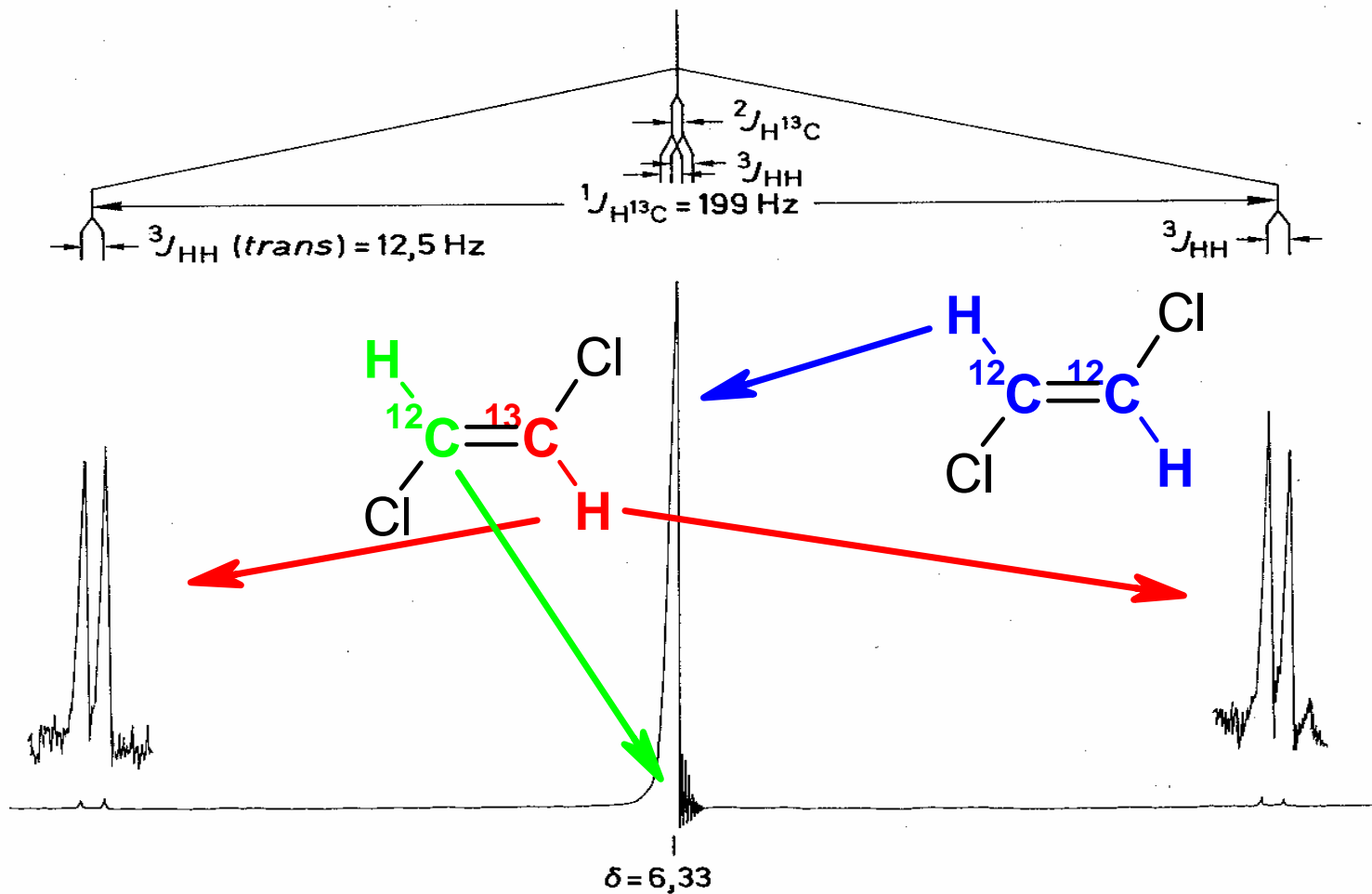
## $^{13}\text{C}$ , $^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten

NMR-Signalaufspaltungen aufgrund von skalaren Kopplungen treten grundsätzlich bei beiden Kopplungspartnern auf. Entsprechend kann man  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -Kopplungen sowohl an  $^{13}\text{C}$ - als auch an  $^1\text{H}$ -Signalen ablesen. Dabei ist aber ein wesentlicher Unterschied zu beachten:

Da die natürliche Häufigkeit des  $^{13}\text{C}$ -Kerns nur ca. 1.1%, die des  $^1\text{H}$ -Kerns aber praktisch 100% ist, befinden sich fast 99% aller Protonen nicht an  $^{13}\text{C}$ -, sondern an NMR-inaktiven  $^{12}\text{C}$ -Isotopen. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Signal solcher Protonen wird also gar nicht durch eine  $^{13}\text{C}$ -Kopplung beeinflusst (Hauptsignal). Nur die ca. 1% der an  $^{13}\text{C}$  befindlichen Protonen erzeugen ein  $^1\text{H}$ -Signal, das durch die große Kopplung mit  $^{13}\text{C}$  über eine Bindung (120-250 Hz;  $\rightarrow$ ) in ein Dublett aufgespalten wird. Diese kleinen Signale links und rechts des Hauptsignals werden als  $^{13}\text{C}$ -Satelliten bezeichnet. Sie sind meist wegen ihrer geringen Intensität im spektralen Rauschen gar nicht erkennbar.

Umgekehrt ist praktisch jedes  $^{13}\text{C}$ -Atom an einen  $^1\text{H}$ -Kern gebunden. Das bedeutet, dass alle  $^{13}\text{C}$ -Signale durch die  $^1\text{H}$ -Kopplungen aufgespalten sind und  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -Kopplungen hier leichter erkannt werden können.

# $^1\text{H}$ -NMR-Signal von *trans*-1,2-Dichlorethen:



Das Hauptsignal stammt von dem Isotopomer mit zwei  $^{12}\text{C}$ -Kernen (blaue Markierungen). Es ist ein Singulett, weil es zu einem  $A_2$ -Spinsystem gehört (vgl. → Zwei-Spinsysteme); keines der beiden Kohlenstoffatome ist NMR-aktiv.

Man beachte jedoch, dass die  $^{13}\text{C}$ -**Satelliten-Signale** jeweils **Dubletts** sind, aufgespalten durch die *vicinale* Kopplung der beiden, in diesem einfach  $^{13}\text{C}$ -markierten Alkan unterschiedlichen Wasserstoffe. Die beiden Protonen sind magnetisch nicht äquivalent; es ist ein  $AA'X$ -Spinsystem (streng genommen wegen des Isotopeneffekts ein  $ABX$ -System)! Das Signal des anderen, grün markierten Protons ist ebenfalls ein Dublett, das jedoch wegen der nur sehr kleinen  $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -Kopplung über zwei Bindungen unter dem Hauptsignal versteckt ist.

Auch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren weisen natürlich  $^{13}\text{C}$ -Satelliten auf, die zu zweifach  $^{13}\text{C}$ -markierten Molekülen gehören [→  $J(^{13}\text{C}, ^{13}\text{C})$ ]. Wiederum ist deren Intensität um etwa zwei Größenordnungen kleiner als die der Hauptsignale. Weil das Problem des Signal-Rausch-Verhältnisses in der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie viel gravierender ist als in der  $^1\text{H}$ -NMR, ist es hier noch schwieriger, die  $^{13}\text{C}$ -Satelliten zu beobachten. Gewisse Multipuls-NMR-Techniken (Doppelquanten-Kohärenz-Experimente, INADEQUATE) erlauben jedoch ihre Messung unter Ausblendung der Hauptsignale; allerdings ohne nennenswerten Intensitätsgewinn.

## $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -Kopplungen über eine Bindung, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$

Diese Kopplung wird häufig – physikalisch nicht ganz korrekt – „direkte Kopplung“ genannt, weil die Kopplungspartner direkt gebunden sind. Sie ist praktisch immer positiv und zeigt sehr große Werte, die eine gute Korrelation zum s-Charakter des Kohlenstoffatoms zeigen. Sie betragen:

$sp^3$ : 120 bis 150 Hz ;  $sp^2$ : 150 bis 180 Hz ;  $sp$ : 200 bis 250 Hz

Man kann sogar die Hybridisierung aus der  $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten errechnen:

$$^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 500 \cdot s \text{ [Hz]} \quad \text{mit } s = \frac{1}{1 + \lambda^2} \text{ aus dem Hybrid } sp^{\lambda^2};$$

$s$  ist der s-Anteil in den Hybriden:  $s = 0.25$  bei  $sp^3$ ,  $0.33$  bei  $sp^2$ ,  $0.5$  bei  $sp$ .

Bei Kohlenwasserstoffen ergeben sich so 120-130 Hz, 160-170 Hz bzw. 250 Hz.

Bei gespannten Ringsystemen wie Cyclopropanen oder -butanen finden sich Zwischenwerte:



160 Hz ( $sp^{2.13}$ )

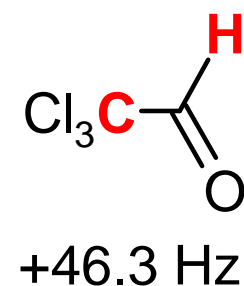
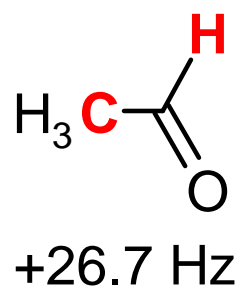
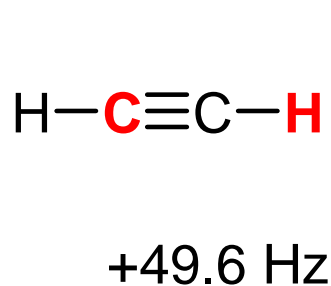


134 Hz ( $sp^{2.73}$ )

Elektronegative Substituenten am CH-Fragment, dessen Kopplung gemessen wird, vergrößern diese deutlich. So sind wegen der Sauerstoffatome in den Sacchariden die Kopplungen i.a. 140-145 Hz.

### **Geminale $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -Kopplungen, $^2J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$**

Diese Kopplungskonstanten können positiv und negativ sein; ihre Absolutwerte sind bei Alkanen i.a. nur wenige Hz groß, bei Alkenen und Aromaten können Werte bis 10 Hz erreicht werden. Bei Alkinen sind noch größere Werte möglich, und auch Aldehyde gehen weit über 10 Hz hinaus, aber dies sind doch eher Ausnahmen:



### **Vicinale $^{13}\text{C}$ , $^1\text{H}$ -Kopplungen, $^3J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$**

Für diese Kopplungen existiert eine *KARPLUS*-analoge Abhängigkeit ( $\rightarrow$ ) vom Torsionswinkel  $\tau$  des entsprechenden Strukturelements. Bei koplanaren Anordnungen ( $\tau = 0^\circ$  oder  $180^\circ$ ) können Werte bis zu 10-15 Hz erreicht werden, während sie bei Nichtkoplanarität deutlich kleiner, wenn überhaupt beobachtbar sind. Demzufolge bieten diese Kopplungen die Möglichkeit stereochemischer Differenzierung. Außerdem sind sie die Basis für die zweidimensionale, weitreichende  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -Korrelations-Spektroskopie ( $\rightarrow$  COLOC, HMBC).

### **$^{13}\text{C}$ , $^{13}\text{C}$ -Kopplungen über eine Bindung, $^1J(^{13}\text{C}, ^{13}\text{C})$**

Wie bereits erwähnt, können  $^{13}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ -Kopplungen wegen der geringen natürlichen Häufigkeit dieses Isotops nur über die  $^{13}\text{C}$ -Satelliten von  $^{13}\text{C}$ -Signalen mit ihren sehr geringen Intensitäten gemessen werden, was aber mit Hilfe der heutigen Messtechniken und der Anwendung von Pulsfolgen, die Doppelquanten-Übergänge selektieren, durchaus machbar ist.

## Spektroskopie in der Organischen Chemie

Natürlich ist es auch möglich, durch Isotopenmarkierung die Intensität der  $^{13}\text{C}$ -Satelliten zu erhöhen, sodass sie die der  $^{13}\text{C}$ -Hauptsignale erreichen können. Allerdings ist hier eine gezielte Synthese mit kostspieligen  $^{13}\text{C}$ -markierten Reagenzien erforderlich.

Die Kopplungskonstante  $^1J(^{13}\text{C}, ^{13}\text{C})$  ist wie die  $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$  eine Funktion der Hybridisierung, die hier wegen der Existenz zweier C-Atome sogar eine quadratische Abhängigkeit:

$$^1J(^{13}\text{C}, ^{13}\text{C}) \sim s_1 \cdot s_2 \quad (\text{bei Symmetrie: } \sim s^2)$$

Einige Werte einfacher Kohlenwasserstoffe:

