

NMR-Lösungsmittel

In der NMR-Spektroskopie werden i.a. deuterierte Lösungsmittel verwendet. Die Substitution der leichten durch die schweren Wasserstoffatome hat zwei Vorteile:

- **Deuterium** als **Spin-1-Kern** hat ebenfalls ein magnetisches Moment, aber seine Resonanzfrequenz ist sehr weit von der der Protonen entfernt. Es kann deshalb dazu benutzt werden, das Verhältnis von Magnetfeld und Radiofrequenz konstant zu halten (**Lock**), ein Routineverfahren zur elektronischen Stabilisierung der Messmethode.
- Das Lösungsmittel hat bei 100%iger Substitution kein eigenes Signal in der ^1H -NMR. Bei der Verwendung der normalen, nichtdeutierten Lösungsmittel wäre bei den üblichen Substratkonzentrationen das Lösungsmittelsignal das bei weitem größte, was zu unerwünschten Signalüberlagerungen, aber auch zu Problemen bei der Darstellung kleinerer Signale nach der Fourier-Transformierung des FIDs führen kann.

Schreibweisen am Beispiel des Aceton: $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, Aceton- d_6 oder $[\text{D}_6]$ -Aceton.

Dennoch haben die üblicherweise verwendeten deuterierten Lösungsmittel ein – wenn auch kleines – ^1H -Signal, weil der Deuterierungsgrad der üblichen kommerziellen Lösungsmittel nicht 100%, sondern nur 99% bis 99,9% ist.

Einige ^1H -chemische Verschiebungen häufig benutzter Lösungsmittel (bei RT):

CHCl_3	$\delta = 7.24$
Methanol- d_3 (CHD_2OD)	$\delta = 3.35$
Aceton- d_5	$\delta = 2.04$
Benzol- d_5	$\delta = 7.27$
CHDCl_2	$\delta = 5.32$
CHD_2CN	$\delta = 1.93$
HDO	$\delta = 4.65$

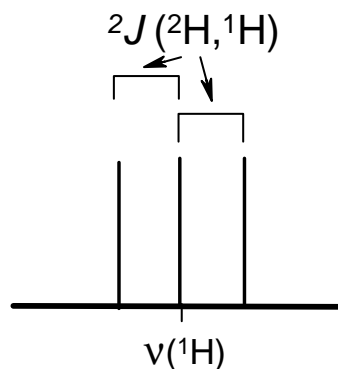
Merke: Die Lösungsmittelmoleküle, deren ^1H -Signale man beobachtet, besitzen einen ^1H -Kern und eine um 1 verminderte Zahl von Deuteriumatome, also z.B. Aceton- d_5 .

Die ^1H -Signale der deuterierten Lösungsmittel sind jedoch keine Singulets, wenn die Gesamtzahl der Wasserstoffatome im Molekül meist größer als 1 ist, also auch noch Deuteriumatome (^2H) vorhanden sind.

Beispiel CHDCl_2 : Deuterium hat die Spinquantenzahl 1. Das bedeutet, dass es für einen Deuteriumkern drei praktisch gleich populierte Energieniveaus gibt:

-1, 0 und +1.

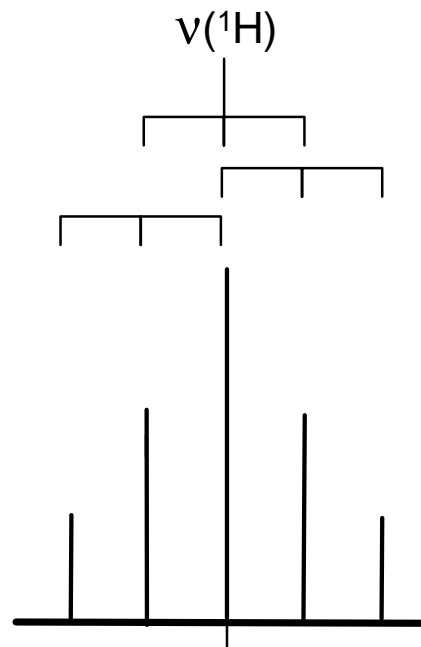
Das Signal eines ^1H -Kern, der mit einem ^2H koppelt, besteht also aus drei äquidistanten, praktisch gleich intensiven Linien (1:1:1-Triplett):



$^2\text{H}, ^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten sind ungefähr um den Faktor $1/6.5$ kleiner als die entsprechenden $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten, weil $\gamma(^1\text{H})/\gamma(^2\text{H}) \approx 6.5$.

Bei mehr als einem Deuterium-Kopplungspartner wird das ^1H -Signal mit jedem neuen Deuterium-Kopplungspartner in ein 1:1:1-Triplett aufgespalten.

Beispiel: Methanol-d, $\text{CHD}_2\text{-OD}$



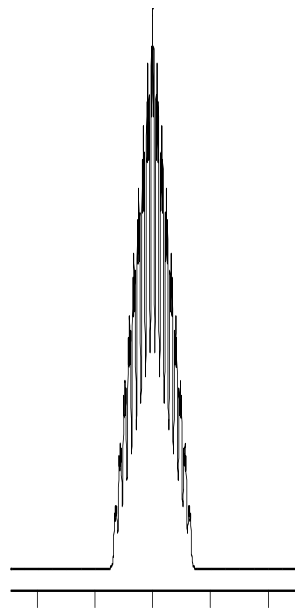
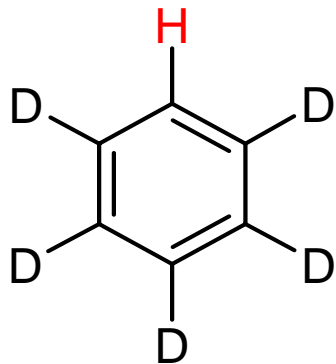
Es entsteht ein 1:2:3:2:1-Quintett.

Die Multiplizitäten und die relativen Peakintensitäten können bei Kopplung mit Spin-1-Kernen aus einer dem PASCALSchen Dreieck ähnlichen Darstellung abgeleitet werden:

$n = 0$						1												
$n = 1$						1	1	1										
$n = 2$						1	2	3	2	1								
$n = 3$						1	3	6	7	6	3	1						
$n = 4$						1	4	10	16	19	16	10	4	1				
$n = 5$						1	5	15	30	45	51	45	30	15	5	1		
$n = 6$						1	6	21	50	90	126	141	126	90	50	21	6	1

Jede Zahl ist immer die Summe der unmittelbar über ihr sowie der beiden links und rechts davon stehenden Zahlen; keine Zahl (außerhalb des Dreiecks) bedeutet 0.

Schwieriger ist es bei Lösungsmitteln, die chemisch unterschiedliche Deuteriumpositionen enthalten. Beispiel: Deuterobenzol, C_6HD_5



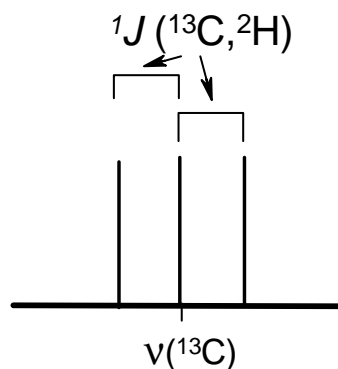
Das Proton (oben) koppelt mit zwei *ortho*-, zwei *meta*- und einem *para*-ständigen Deuteriumkern. Da die *ortho*- und die *meta*- 2H -Kerne paarweise auch noch magnetisch nichtäquivalent (\rightarrow) sind, resultiert ein außerordentlich komplexes 1H -Signal das aus vielen Einzel-linien besteht (siehe links simuliertes Signal).

Die D,H-Kopplungskonstanten sind aber recht klein, nämlich nur ca. 15% ($1/6.5$) der entsprechenden $J(^1H, ^1H)$ -Werte. Deshalb beobachtet man i. a. ein deutlich verbreitertes Singulett (die Einhüllende).

Lösungsmittelsignale in der ^{13}C -NMR

Für die Aufspaltungen der ^{13}C -NMR-Signale von deuterierten Lösungsmitteln gilt Analoges wie bei Protonen, weil beide Kerne einen Kernspin von $\frac{1}{2}$ haben. Allerdings bekommt man für nicht oder nur teilweise deuterierte Spezies separate Signale (Isotopenverschiebung) mit der jeweiligen Deuterium-Aufspaltung. Angesichts der üblicherweise sehr hohen Deuterierungsgrade kommerzieller Lösungsmittel spielt dies aber kaum eine Rolle.

Das ^{13}C -Signal des gebräuchlichsten Lösungsmittels CDCl_3 (Deuteriochloroform) ist ein Triplett bei $\delta = 77.0$:



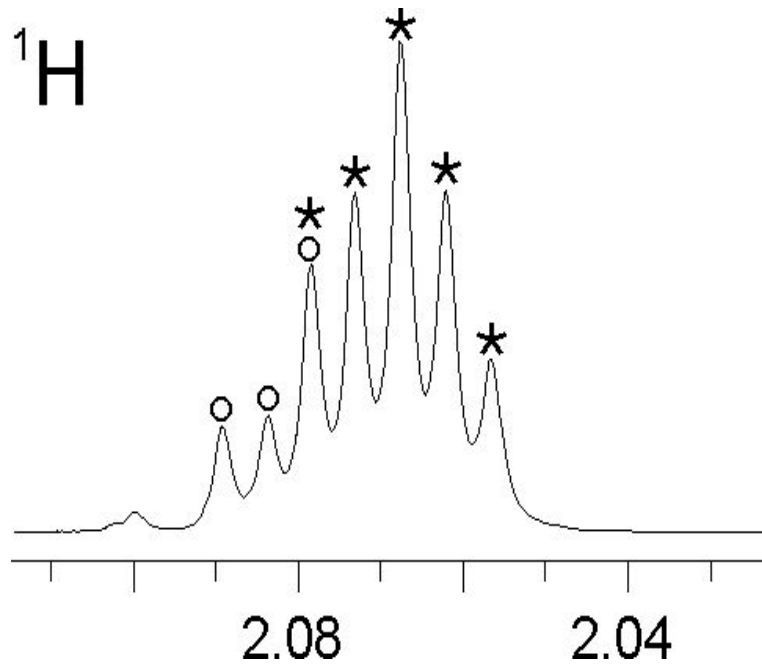
Auch hier gilt:

$$^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 6.5 \cdot ^1J(^{13}\text{C}, ^2\text{H})$$

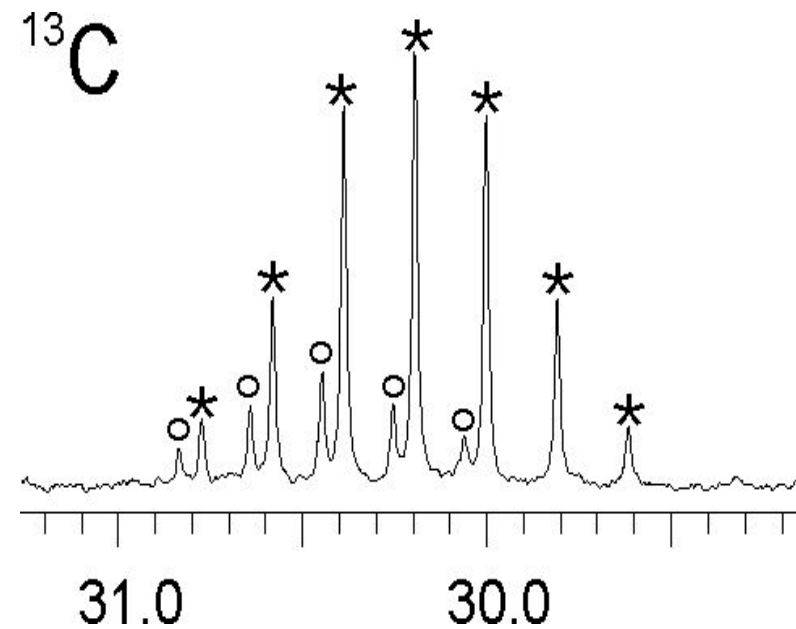
^{13}C -chemische Verschiebungen, Multiplizitäten und $^1J(^{13}\text{C}, ^2\text{H})$ -Werte (in Hz) einiger deuterierter Lösungsmittel:

CDCl_3	77.0	t	32
CD_2Cl_2	53.5	quint	27
CD_3OD	49.3	sept	21
$\text{CD}_3\text{-CO-CD}_3$	29.3	sept	20
	206.3	m	
C_6D_6	128.0	t	24
$\text{CD}_3\text{-CO-CD}_3$	39.7	sept	21
CD_3CN	1.3	sept	21
	117.7	m	
Pyridin- d_5	123.5	t	25
	135.5	t	24
	149.5	t	27

Beispiele für Lösungsmittelsignale (Aceton) mit unterschiedlichem Deuterierungsgrad:



*: $\text{C}^1\text{HD}_2\text{-CO-CD}_3$
 o: $\text{C}^1\text{H}_2\text{D-CO-CD}_3$



*: $\text{CD}_3\text{-CO-CD}_3$
 o: $\text{C}^1\text{HD}_2\text{-CO-CD}_3$