

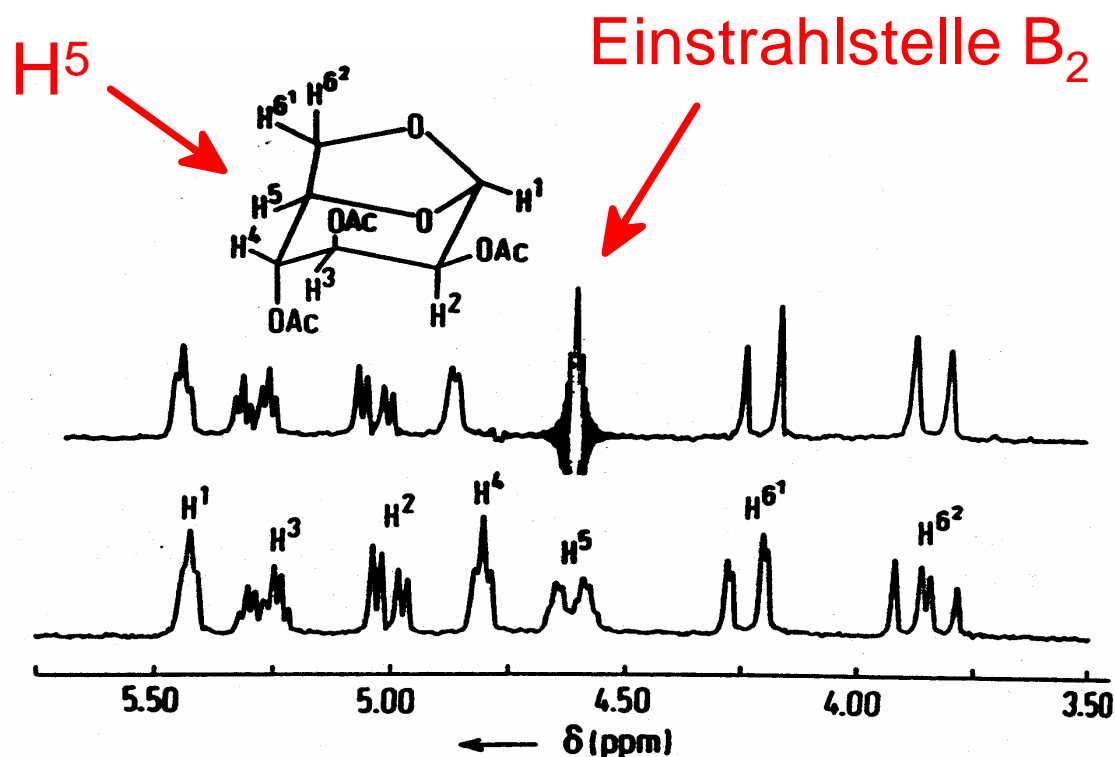
Spin-Entkopplung

Spin-Spin-Kopplung zwischen nichtäquivalenten Kernen führt zur Aufspaltung der Signale der Kopplungspartner: im Falle größerer Spinsysteme können komplexe Multiplettsignale entstehen.

Selektive $\{^1\text{H}\}^1\text{H}$ -Entkopplung

Hier kann die Spin-Entkopplung zur Vereinfachung der Signale beitragen. Dabei wird ein bestimmter Kern X des Spinsystems während der gesamten Messung selektiv entkoppelt, indem ein zusätzlicher Radiofrequenzsender (B_2) die Übergänge von X mit so hoher Intensität bestrahlt, dass diese gesättigt werden. Als Konsequenz brechen an den Signalen der Kopplungspartner alle Aufspaltungen zusammen, die auf Kopplungen mit X beruhen. Die Signale vereinfachen sich; zugleich ist diese Vereinfachung der experimentelle Beweis für die Existenz einer skalaren Kopplung.

Dies sei am Beispiel des Mannosantriacetats verdeutlicht:

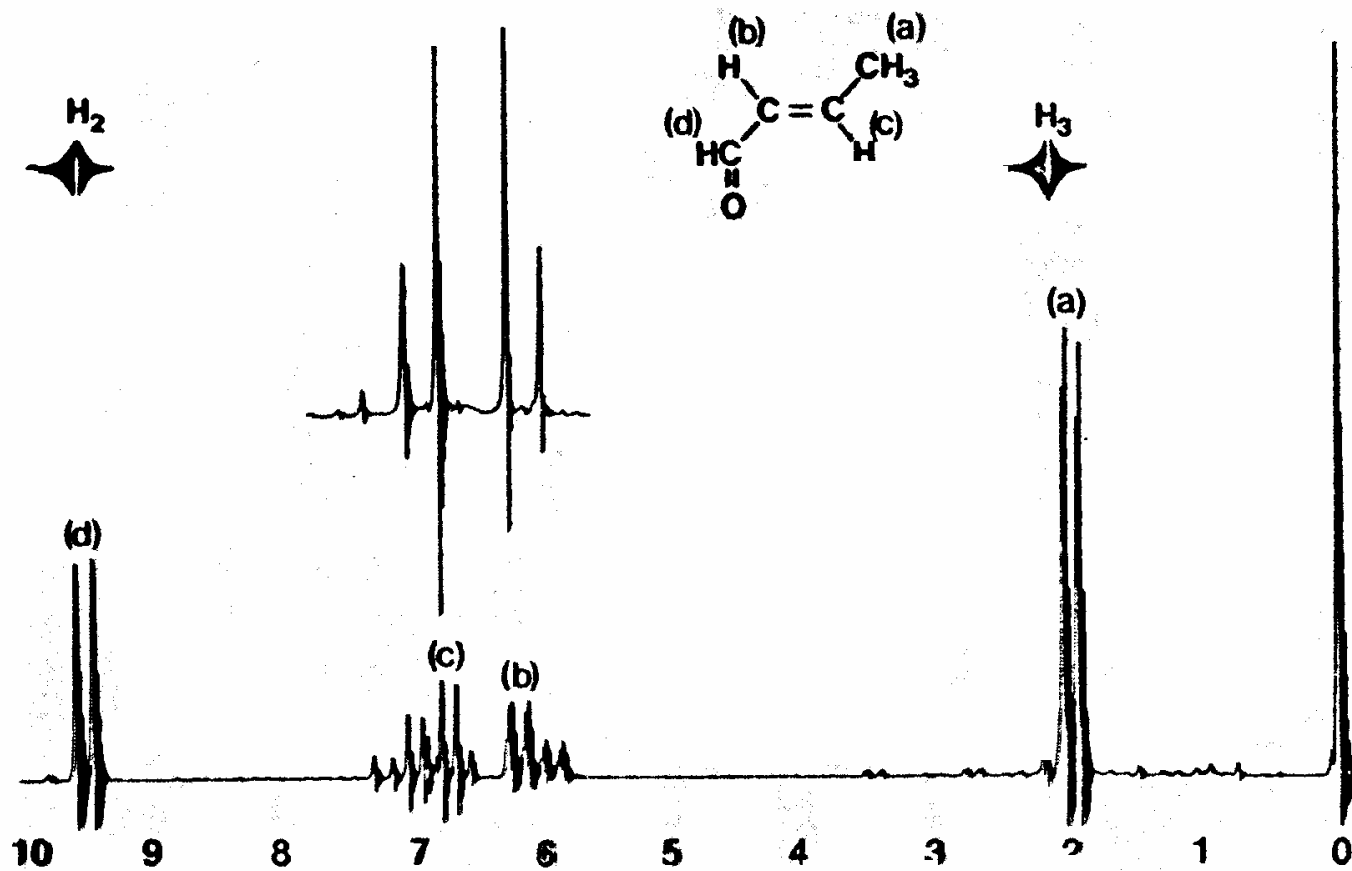


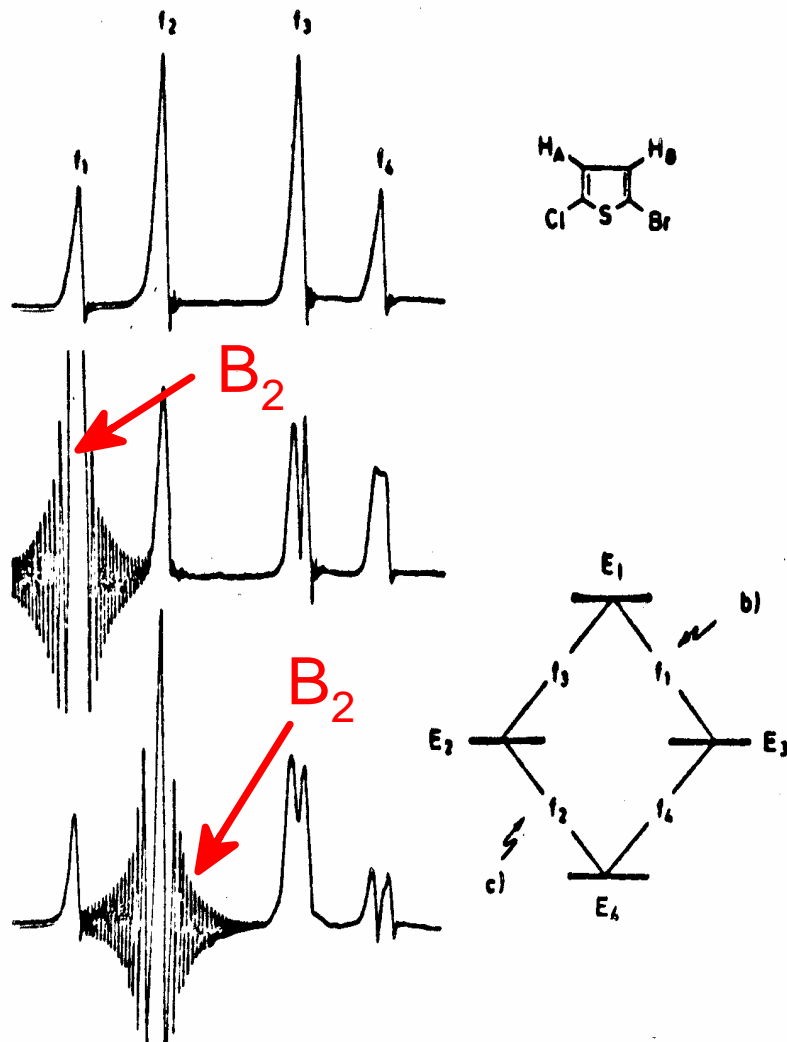
Einstrahlung auf H⁵ (obiges Spektrum) führt zu Signalvereinfachungen an H⁴ und den beiden H⁶, weil die entsprechenden vicinalen Kopplungen [³J(¹H,¹H)] zusammengebrochen sind.

Es ist interessant zu beobachten, wie groß der Unterschied zwischen den beiden Kopplungen H⁵-H⁶ sind (KARPLUS-Beziehung).

Bei genauem Hinsehen erkennt man zudem, dass die Signale, die nahe der Einstrahlstelle stehen, von dieser weg verschoben sind, und zwar umso stärker, je näher sie sind. Dieses Phänomen nennt man den „Bloch-Siegert-Effekt“. Er hat keine wesentliche Bedeutung für die Interpretation der Signale.

Besitzt das Spektrometer zwei Entkopplerkanäle (B_2 und B_3), können sogar Tripelresonanz-Experimente () gleichzeitige Entkopplung zweier Kerne durchgeführt werden:





Wählt man die Selektivität des Entkoppers so groß, dass man Einzellinien aus einem Multiplett einstrahlen kann, ohne die anderen des gleichen Multipletts zu treffen, hat man ein sog. „Spin-Tickling“-Experiment (tickling = kitzeln). Man erkennt am Beispiel des AB-Systems, dass Signale verbundener Übergänge jetzt aufspalten.

Dieser Typ von Experiment kann zur Ausmessung von Spinschemata und damit zur Bestimmung der Vorzeichen von Kopplungskonstanten genutzt werden. In der Praxis ist er nur von geringer Bedeutung.

Selektive $\{^1\text{H}\}^1\text{H}$ -Entkopplungsexperimente sind nicht immer einfach und erfolgreich. Da das B_2 -Feld immer einen bestimmten Frequenzbereich hat und meist auch haben muss (Entkopplung eines Multipletts), gelingt eine selektive Entkopplung nur bei solchen Signalen, die weit genug von anderen entfernt sind. Bei zu großer Nähe treten Teilentkopplungsphänomene auf, die manche Signale komplexer statt einfacher machen können (vgl. Spin-Tickling).

Diese Art von Experimenten, die der Signalvereinfachung und der Identifizierung von Kopplungspartner dienen, sind heute aus der Mode gekommen, weil es zweidimensionale Methoden gibt, bei denen die zumindest die Information über das Netzwerk der Kopplungspartner ohne selektive Einstrahlungen erhalten werden kann (COSY, HMQC etc.).

Andererseits spielen manche Entkopplungsexperimente in der ^{13}C -NMR-Spektroskopie nach wie vor eine wichtige Rolle. Dabei handelt es sich vor allem um die ...

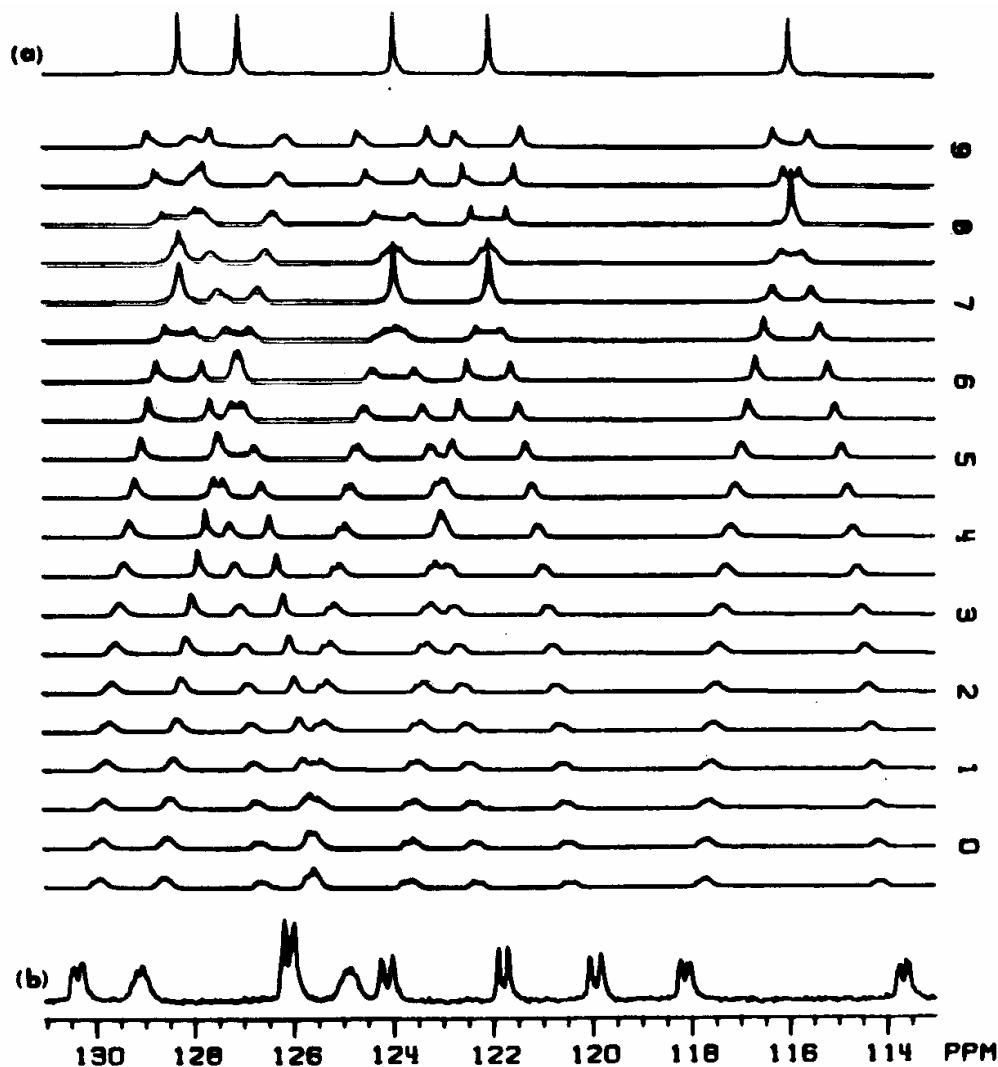
BB{¹H}¹³C-NMR-Spektroskopie

Wie schon zuvor besprochen (Skript CNMR-01), werden ¹³C-NMR-Spektren routinemäßig unter ¹H-Breitband (BB)-Entkopplung aufgenommen. Dabei wird vom Entkoppler B₂ eine ¹H-Trägerfrequenz eingestrahlt, die im Bereich der ¹H-Resonanzen liegt und breitbandig moduliert ist. Dadurch werden alle Protonen des betreffenden Moleküls gleichzeitig entkoppelt, und die ¹³C-NMR-Signale sind nicht mehr durch ¹³C,¹H-Kopplungen aufgespalten.

Auf eine Variante, die „Off-Resoanz-Spektroskopie“ ist ebenfalls schon hingewiesen worden (Skript CNMR-01).

Selektive {¹H}¹³C-Entkopplungsexperimente können ganz analog zu den homonuklearen Experimenten durchgeführt werden und sind mit den gleichen Schwierigkeiten bezüglich ausreichender Selektivität behaftet. Sie haben seit der Einführung der zweidimensionalen NMR-Spektroskopie keine wesentliche praktische Bedeutung mehr.

Dennoch ist es interessant zu sehen, wie sehr die ¹³C,¹H-Restkopplungen sich ändern können, wenn man mit einer selektiven ¹H-Entkopplerfrequenz durch den ¹H-Resonanzbereich geht:



← BB- $\{^1\text{H}\}$ entkoppeltes ^{13}C -NMR-Spektrum von Strychnin (Ausschnitt)

Selektive ^1H -Entkopplungen bei den rechts angegebenen Frequenzen (δ -Werte)

← ^1H -gekoppeltes ^{13}C -NMR-Spektrum (keine ^1H -Entkopplung)