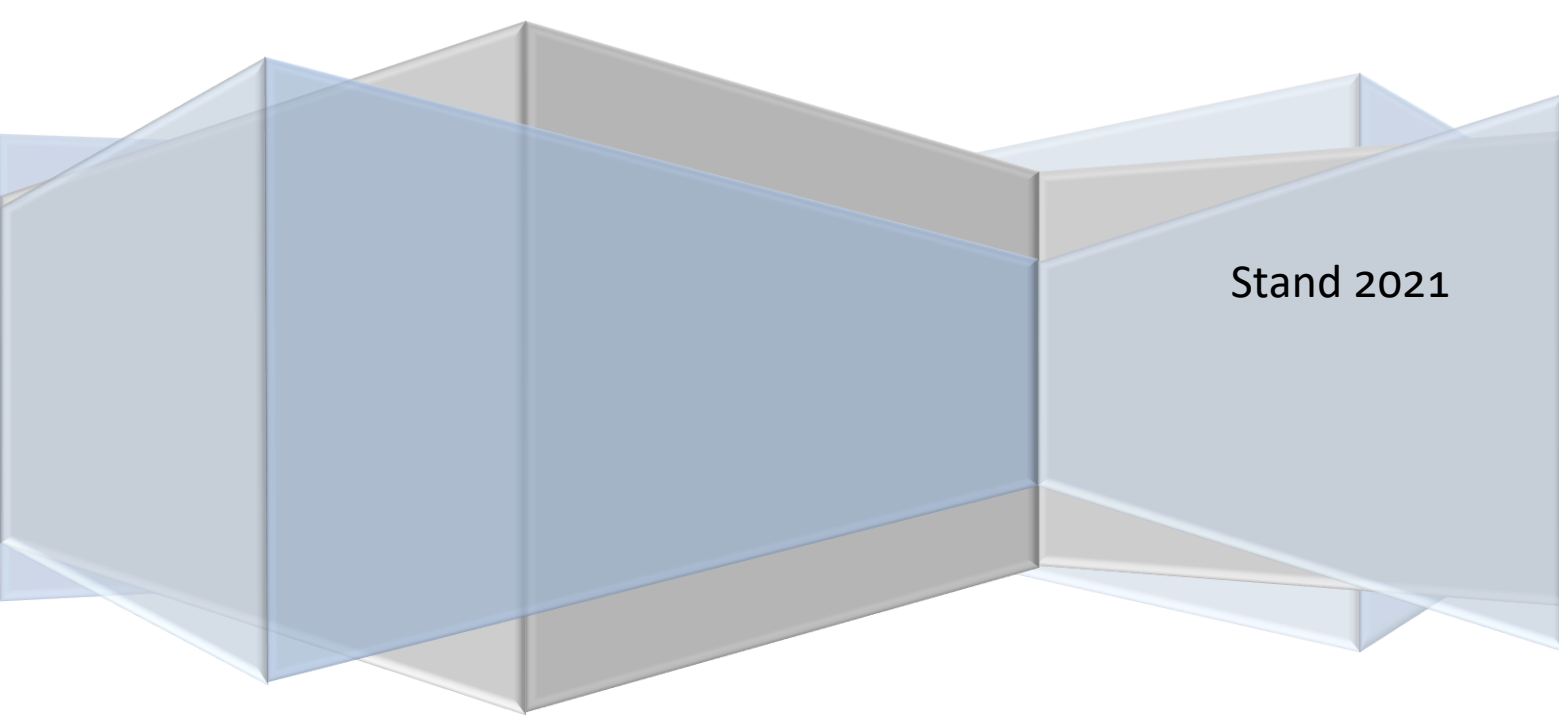




UNIVERSITÄT PADERBORN
Die Universität der Informationsgesellschaft

NMR-Leitfaden

Dr. Hans Egold



Stand 2021

Inhalt

1.	Software und Zugang zum NMR-Datenserver.....	2
2.	Allgemeine Hinweise zu NMR-Messungen.....	3
3.	¹ H-NMR-Spektren (Messzeit: 2 min, sehr dünne Proben 8 min).....	6
4.	¹³ C-NMR-Spektren	7
4.1	Standard ¹³ C-NMR (Messzeit 20 min bis 8 h)	7
4.2	DEPT-Spektren (Messzeit: 20 min bis 3 h).....	8
5.	2D-Spektren.....	8
5.1	COSY (Messzeit: 20 min (500MHz) / 1 min bis 10 min (700 MHz))	9
5.2	NOESY und ROESY (Messzeit: 2 bis 4 h)	9
5.3	TOCSY (Messzeit: 1.5 bis 3h)	9
5.4	HSQC/HMQC (Messzeit: 1 h (500 MHz), 5 min bis 20 min (700 MHz))	10
5.5	HMBC (Messzeit: 2 bis 4 h (500 MHz) / 5 bis 40 min (700 MHz))	10
5.6	HMQC-COSY (Messzeit: 2 bis 6 h (500 MHz) / 1h (700 MHz)).....	10
5.7	Bandselektives HSQC oder HMBC (Messzeit 20 bis 40 min)	11
5.8	DOSY (Messzeit 40 min)	11
6.	Heterokerne	12
6.1	¹⁹ F (Messzeit: 2 bis 5 min)	12
6.2	³¹ P (Messzeit: 10 min bis 2 h)	12
6.3	¹⁵ N (Messzeit: 1 bis 8 h).....	12
6.4	¹⁴ N (Messzeit: 10 min bis 4 h).....	13
6.5	¹¹ B (Messzeit: 10 min bis 2 h)	13
6.6	²⁹ Si (Messzeit: 10 min bis 4 h)	13
6.7	¹¹⁹ Sn (Messzeit: 10 min bis 1 h).....	14
6.8	⁷⁷ Se (Messzeit: 10 min bis 2 h)	14
6.9	¹²⁵ Te (Messzeit: 10 min bis 2 h)	14
6.10	¹⁹⁵ Pt (Messzeit: 10 min bis 2 h).....	14
7.	Spezialmessungen	14
7.1	Temperaturvariable Messungen	14
7.2	DPFGSE-NOE.....	15
7.3	SeITOCOSY.....	15
7.4	INAPT (selektives ¹³ C-INEPT).....	15
7.5	INADEQUATE (Messzeit: 18 bis 30 h)	15
7.6	Bestimmung von T ₁	15
7.6	Bestimmung von T ₂	16

7.7	Selektive Protonenkopplung.....	16
7.8	Unterdrückung von Lösungsmittelsignalen.....	16

1. Software und Zugang zum NMR-Datenserver

a) Software

Alle Spektren werden mit NMR-Spektrometern der Firma Bruker aufgenommen. Dementsprechend empfehlen wir zur Ansicht und Auswertung Ihrer Spektren das Programmpaket **TopSpin** der Firma Bruker zu verwenden. Als Angehöriger der Universität können Sie die aktuelle Version von TopSpin wie folgt kostenlos beziehen:

- Melden Sie sich bei Bruker an:

<https://bruker.com/de.html>

Klicken Sie oben rechts auf das Symbol (Login) links neben der Kugel mit dem DE:



Es öffnet sich ein Anmeldefenster. Dort können Sie sich unten(!) über „Neuer Benutzer? Anmelden“ einen Account einrichten.

- Loggen Sie sich in Ihren neuen Bruker Account ein.
- Laden Sie das Programmpaket herunter. Sie finden es unter:
Service -->Software Support & Upgrades --> NMR-Software & Downloads --> NMR-Software & Downloads for Windows --> TopSpin for Windows --> TopSpin 4.1.1&CMC Assist 2.20
- Die Lizenz bekommen Sie dann hier:
<https://www.bruker.com/protected/en/services/software-downloads/nmr/nmr-topspin-license-for-academia.html>
- Sie können TopSpin auf beliebig vielen Ihrer Rechner installieren. Sie benötigen keine IP-Adresse der Universität, um das Programm zu nutzen. Sollten Sie Probleme bei der Installation oder der Bedienung von TopSpin haben, so wenden Sie sich bitte an Dr. Egold:

Dr. Hans Egold

NW2.822

Sprechzeiten: jederzeit

Email: hans.egold@upb.de

Tel.: 2489

b) NMR-Datenserver

Die Ergebnisse einer NMR-Messung werden unmittelbar nach deren Abschluss auf den NMR-Datenserver des Departments Chemie kopiert und stehen dann für den Nutzer zum Download auf den

lokalen Rechner bereit. Die Daten sind in der Regel vom NMR-Operator soweit aufbereitet, dass schon die Fourier-Transformation, Phasenkorrektur, Basislinienkorrektur und die Kalibrierung durchgeführt wurden. Diese Bearbeitung der Daten erfolgt mit bewährten Standardparametern, die in den meisten Fällen zu guten Ergebnissen führen. Wenn das für Ihre Zwecke nicht ausreicht, müssen Sie die Bearbeitungsschritte mit selbst gewählten Parametern durchführen.

Sie haben Zugriff auf den NMR-Datenserver über das Netzwerk der Universität. **Die Zugangsdaten (Benutzername und Kennwort) zum Server erhalten Sie telefonisch vom NMR-Labor oder von Dr. Egold.** Zum Einloggen auf den Server gehen Sie wie folgt vor:

- Im Windows Explorer Rechtsklick auf "Netzwerk" und die Option "Netzlaufwerk verbinden" wählen.
- Im Feld "Ordner" die folgende Adresse eingeben: <\\131.234.237.146\spektren>
- Im Kästchen "Verbindung mit anderen Anmeldeinformationen herstellen" einen Haken setzen
- Auf "Fertig stellen" klicken und in der Maske die Zugangsdaten (Benutzername und Kennwort) eingeben und schon haben Sie Zugriff auf die Daten.

Die Daten sind in Ordnern nach Jahren, Monaten und Namen der Proben organisiert. Sie können die Daten vom Server auf Ihren Rechner kopieren, haben aber keine Schreibrechte auf dem Server.

Die **Rohdaten von Nacht- und Wochenendmessungen** werden direkt nach dem Ende der jeweiligen Messung auf den Datenserver transferiert. **Sie finden diese Rohdaten im Ordner des aktuellen Monats unter data\nmrsu\nmr.**

2. Allgemeine Hinweise zu NMR-Messungen

Gute NMR-Spektren sind keine Selbstverständlichkeit. Wenn Sie aber einige einfache Grundregeln beachten, gibt es in der Regel sehr gute Resultate:

a) Fragen Sie, wenn Sie ein Problem haben

Wenn Ihnen nicht klar ist, ob und welche NMR-Messungen bei Ihren Fragestellungen hilfreich sein können, dann fragen Sie bitte das NMR-Team und lassen Sie nicht einfach auf gut Glück Messungen durchführen, die am Ende völlig überflüssig sind und kostbare Messzeit vergeuden. Wenden Sie sich bei Fragen ans NMR-Labor (Tel. 2130) oder direkt Dr. Egold.

b) Verwenden Sie die richtige Substanzmenge

Für ^1H -NMR Spektren organischer Verbindungen (mit Ausnahme von Polymeren) beträgt die benötigte Materialmenge zwischen 2 und 20 mg. Es ist möglich Spektren von noch geringeren Substanzmengen zu erhalten, doch dominieren in diesen Fällen Peaks von gängigen Verunreinigungen wie Wasser oder Schliff fett das Spektrum. Bitte denken Sie daran, dass hochkonzentrierte Proben zwar für ^{13}C -NMR Spektren sehr gut, für ^1H -NMR Spektren aber zumeist sehr schlecht geeignet sind, da die **erhöhte Viskosität** der Lösung zu einer **starken Linienverbreiterung** führt. Diese kann ^1H -NMR Spektren bis zur Unkenntlichkeit entstellen.

c) Entfernen Sie alle Feststoffe aus der Probenlösung

Feststoffe in der Probenlösung verzerren das lokale Magnetfeld und führen somit zu Inhomogenitäten, da sich ihre magnetische Suszeptibilität von der der Lösung deutlich unterscheidet. Eine Probe mit

suspendierten Partikeln ist mit Feldinhomogenitäten durchsetzt, die um jedes Partikel auftreten. Dieses führt zu **breiten Peaks** und Phasenfehlern, die nicht korrigiert werden können. **Im Zweifelsfall sollte deshalb die Probenlösung filtriert werden** (z.B. durch etwas Glaswolle, die in die Spitze einer Pasteurpipette geschoben wurde.).

d) **Halten Sie die richtige Füllhöhe der NMR-Röhrchen ein**

Im Magneten ist das Magnetfeld kollinear zur Achse des NMR-Röhrchens ausgerichtet. Das NMR-Röhrchen verursacht beim Einbringen in das Feld eine deutliche Verzerrung der Magnetfeldlinien, die zu Inhomogenitäten führt. Die Inhomogenitäten sind abhängig von der Position und vom Füllstand des NMR-Röhrchens. Die Feldfehler werden durch das sogenannte Shimmen der Probe ausgeglichen. Die vollständige Korrektur wird an Referenzproben von besonders hoher Qualität durchgeführt. Diese Vorarbeiten erlauben es, die Korrekturen für Routineproben auf 1 Minute zu begrenzen. Das gilt aber nur, wenn Position und Füllhöhe des Röhrchens vergleichbar mit Position und Füllhöhe der Referenzprobe ist. Für die korrekte Positionierung des Röhrchens sorgt Ihr freundlicher NMR-Operator, aber für die richtige Füllhöhe müssen Sie als Nutzer sorgen. **Die Füllhöhe sollte 5 cm betragen.** Röhrchen mit geringerer Füllhöhe sind extrem schwierig zu shimmen und sorgen dadurch für einen erheblichen zeitlichen Mehraufwand, der nur in Ausnahmefällen tolerierbar ist. Größere Füllhöhen sind im Hinblick auf das Shimmen ebenfalls ungünstig und stellen zudem eine Verschwendung von deuteriertem Lösungsmittel dar. Da die Proben in der Regel nicht sofort gemessen werden, sollten Sie darauf achten, dass die Verschlusskappe richtig sitzt, sodass das Lösungsmittel nicht schon vor der Messung eingedampft ist.

e) **Verwenden Sie nur saubere NMR-Röhrchen und Verschlusskappen**

Reinigen Sie die verwendeten NMR-Röhrchen direkt nach der Messung und verwenden Sie nur absolut saubere Röhrchen und Verschlusskappen für eine Messung. Zum Reinigen sollten Sie ein leichtflüchtiges Lösungsmittel wie Aceton oder Dichlormethan verwenden und anschließend die Röhrchen **mit einem Föhn trocknen**. Das direkte Ausheizen im Trockenschrank ist nicht zu empfehlen, da auf diesem Wege die Lösungsmitteldämpfe nicht effektiv genug entfernt werden (Wird z.B. eine Messung in einem mit Aceton gereinigtem Röhrchen durchgeführt, das 10 h bei 120°C im Trockenschrank war, so ist das Aceton im ^1H -NMR Spektrum noch problemlos nachweisbar.). Erst nach dem Trocknen mit dem Föhn sollte das Röhrchen zum Entfernen von Wasser im Trockenschrank gelagert werden. Die Verschlusskappen sollten ebenfalls mit einem Lösungsmittel penibel gesäubert und nachfolgend mit einem Föhn getrocknet werden.

Nach dem Befüllen und Verschließen muss das NMR-Röhrchen von außen sorgfältig mit einem fusselfreien Tuch gereinigt werden. Beschriften Sie niemals das Röhrchen oder die Verschlusskappe! **Äußerlich verschmutzte NMR-Röhrchen (dazu zählen auch Beschriftungen) werden nicht für Messungen akzeptiert**, da sich der Schmutz bei der Messung in der Turbine, die das Röhrchen zur Rotation bringt, absetzt und diese schließlich verstopft. Zudem kommt es zu Schmutzablagerungen im Messkopf, was Geisterpeaks im Spektrum zur Folge haben kann. **Inakzeptabel sind auch beschädigte oder abgebrochene Röhrchen.** Bedenken Sie, dass die Probe mit 20 Hz (= 1200 rpm) rotiert. Unter diesen Bedingungen ist bei einer Vorschädigung des Röhrchens ein Zerschlagen oder Leckschlagen nicht auszuschließen. Zudem kann sich der NMR-Operator an beschädigten Röhrchen verletzen. **Prüfen Sie deshalb ganz genau die Qualität Ihrer NMR-Röhrchen.**

NMR-Röhrchen werden in unterschiedlichen Längen angeboten. **Wir empfehlen den Einsatz von**

Röhrchen mit einer Länge von 8 Inch (=20.32 cm) oder länger. Röhrchen, die kürzer als 7 Inch (=17.78 cm) sind, werden nicht für Messungen akzeptiert.

f) **Verwenden Sie deuterierte Lösungsmittel und achten Sie auf deren Qualität**

Verwenden Sie immer ein deuteriertes Lösungsmittel. Das NMR-Signal des Deuteriums im Lösungsmittel wird als Locksignal bezeichnet. Es wird verwendet, um dem Driften des Magnetfelds des Spektrometers entgegenzuwirken und dient zur Kontrolle der Homogenität des Magnetfeldes. Viele **deuterierte Lösungsmittel sind mehr oder weniger stark hygroskopisch.** Verschließen Sie deshalb die Vorratsgefäße für die Lösungsmittel nach Gebrauch sofort und sorgfältig. Ansonsten werden Sie immer das Problem haben, dass ein großer OH-Summenpeak (entsteht durch chemischen Austausch der Protonen des Wassers mit allen aciden Protonen in der Messlösung wie z.B. OH, NH oder SH) die Qualität Ihrer Spektren mindert. Verwenden Sie beim Abfüllen immer eine frische Pipette, um eine Verschmutzung des Lösungsmittels auszuschließen. Achten Sie insbesondere darauf, dass die Pipette beim Abfüllen nicht mit dem Schliff eines Kolbens in Kontakt kommt, sonst werden Sie Schliff fett in den Spektren finden. Optimal sind wasserfreie Lösungsmittel. Viele deuterierte Lösungsmittel lassen sich einfach mit Molsieb trocknen. Bei Lagerung unter Schutzgas haben Sie dann die optimale Grundlage für saubere Spektren geschaffen.

f) **Entgasen Sie Ihre Proben nur für Spezialmessungen oder oxidationsempfindliche Substanzen**

Sauerstoff in der Lösung führt zu einer schnelleren Relaxation der Kerne und ermöglicht damit ein zügiges Messen der Probe. Die damit einhergehende Linienverbreiterung ist in der Regel akzeptabel. Die Probe sollte daher nur entgast werden, wenn die enthaltene Substanz oxidationsempfindlich ist oder für Spezialmessungen in denen hohe Relaxationszeiten wichtig sind. Bei den letztgenannten Messungen ist das Befreien der Probe von Sauerstoff essenziell für gute Resultate. Im Einzelnen handelt es sich dabei um folgende Messungen: NOESY, ROESY, DPGSE-NOE und T_1 -Messungen. Zum besseren Schutz von oxidationsempfindlichen Substanzen werden die Röhrchen oft im Bereich der Verschlussklappe mit Parafilm umwickelt. **Achten Sie bei der Verwendung von Parafilm darauf, dass dieser eng am Röhrchen liegt,** sonst kommt es bei der Rotation der Röhrchen zu einer Unwucht, was im schlimmsten Fall das Röhrchen beschädigen kann.

g) **Überprüfen Sie die Kalibrierung Ihrer Spektren**

NMR-Spektren werden direkt nach der Messung automatisch kalibriert. Die Kalibrierung erfolgt durch die verwendete Software und ist nicht frei von Fehlern! Überprüfen Sie also immer, ob Ihr Spektrum korrekt kalibriert wurde. Haben Sie z.B. ein ^1H -NMR Spektrum in CDCl_3 aufgenommen, dann muss das Signal des darin enthaltenen CHCl_3 bei 7.26 ppm liegen. Anderenfalls ist die Kalibrierung fehlgeschlagen. Die Referenzwerte für die verschiedenen deuterierten Lösungsmittel finden Sie hier: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/om100106e>

h) **Vermeiden Sie paramagnetische Verunreinigungen**

Das magnetische Moment eines ungepaarten Elektrons ist grob 1000mal größer als das eines Wasserstoffatoms. Das hat zur Folge, dass schon kleine Mengen paramagnetischer Verunreinigungen (Abgesehen von O_2 – siehe Punkt e – sind das vor allem Salze von Übergangsmetallen mit offener d-Schale) erkennbar die Relaxationszeiten der zu messenden Atomkerne verkürzen, was zu einer Verbreiterung der Signale im Spektrum führt. Je nach Grad der Verunreinigung kann dies so weit

gehen, dass klar aufgelöste Peaks nicht mehr zu erkennen sind oder sogar das Einlocken auf das deuterierte Lösungsmittel nicht mehr möglich ist.

- i) **Skizzieren Sie auf der Rückseite des NMR-Auftragsformulars (das Sie hoffentlich verwenden) die antizipierte Struktur der Substanz, die vermessen werden soll**

Wir brauchen diese Information aus zwei wichtigen Gründen:

a) Wir können viel Messzeit sparen, weil wir in vielen Fällen mithilfe der Skizze beurteilen können, ob die Messung beendet werden kann, weil alle erwarteten Signale zu sehen sind. Zudem können viele vollkommen sinnlose Messungen vermieden werden.

b) Es lässt sich zumindest grob erkennen, welches Gefährdungspotenzial von der Probe ausgeht

- j) **Vereinbaren Sie Termine für schwierige Messungen**

Im Routinebetrieb werden die Proben für einen maximalen Durchsatz mit standardisierten Messparametern und Messzeiten bei einer **Temperatur von 30°C** untersucht. Wenn Sie **sehr dünne Proben** haben und/oder unempfindliche Atomkerne messen lassen wollen, sollten Sie deshalb immer einen Termin für diese Messungen vereinbaren. Typischerweise werden wir dann solche Proben über Nacht oder am Wochenende messen. Auch für **sehr empfindliche Substanzen** sollten Sie im Vorfeld unbedingt einen **Termin vereinbaren**, da es Ihnen sonst passieren kann, dass sich die Substanz infolge Wartezeit schon vor der Messung zersetzt. Schließlich müssen Sie auch Termine für temperaturvariable Messungen vereinbaren (siehe 7.1).

3. **¹H-NMR-Spektren (Messzeit: 2 min, sehr dünne Proben 8 min)**

Wenn Sie die unter Punkt 1 aufgeführten Hinweise beachten, sollten ¹H-NMR immer gelingen. Ist Ihre Probe sehr dünn (weniger als 2 mg) so kann es sinnvoll sein, länger zu messen. Das geschieht nicht automatisch, Sie müssen einen entsprechenden Vermerk auf dem Messauftragszettel machen.

Viele NMR-Nutzer wundern sich, dass die Peaks in Ihren NMR-Spektren manchmal breit und undefiniert aussehen. Das hat nichts mit dem Messgerät zu tun, sondern mit dem Inhalt Ihres Probenröhrchens!

Die typischen Ursachen für breite Peaks im ¹H-NMR-Spektrum sind:

- Zu hohe Konzentration der Probe (ungefähr ab 60 mg/ml)
- Paramagnetische Verunreinigungen
- Wasser im Lösungsmittel verbreitert im Falle eines langsamen chemischen Austausches die Signale von aciden Wasserstoffatomen wie z.B. OH-, NH und SH-Gruppen.
- Feststoffe in der Probenlösung
- Chemischer Austausch (z.B. Konformationswechsel im Cyclohexyrling, Tautomerie, gehinderte Rotation um die C-N-Bindung bei Säureamiden oder Harnstoffderivaten etc., etc.)
- Schnelle Relaxation infolge von Kopplung mit Atomkernen, die ein großes Kernquadrupolmoment haben wie z.B. ¹⁴N.

Die Abhilfe bei den Punkten a) bis d) sollte klar sein. Liegt die Ursache in Punkt e), so kann es nützlich sein die Messung bei einer höheren Temperatur zu wiederholen. Die Erhöhung der Temperatur führt dazu, dass z.B. der Konformationswechsel eines Rings so schnell erfolgt, dass für die beteiligten Atome ein scharfes über die Konformationen gemittelt Signal gemessen werden kann. Umgekehrt können Sie auch versuchen die Dynamik bei tiefen Temperaturen einzufrieren. Bei dieser Variante würden Sie

im Idealfall die Signale der beteiligten Konformere nebeneinander beobachten. Bedenken Sie aber, dass sich mit dem Abkühlen der Lösung deren Viskosität erhöht, was infolge der Verkürzung der Relaxationszeiten wieder zu breiten Signalen führt. Dementsprechend sind Messungen bei tiefen Temperaturen mit Vorsicht zu genießen. **Generell müssen Tieftemperaturmessungen weit im Voraus terminlich mit dem NMR-Team abgestimmt werden**, da für diese Messungen Umbaumaßnahmen am Magneten erforderlich sind und das Spektrometer dadurch für andere Messungen mehrere Stunden nicht zur Verfügung steht (siehe auch 7.1). Auch im Falle von Punkt f) ist zu einer Messung bei höheren Temperaturen zu raten, da dies zu einer Entkopplung vom Kernquadrupolmoment des ^{14}N führen kann.

4. ^{13}C -NMR-Spektren

4.1 Standard ^{13}C -NMR (Messzeit 20 min bis 8 h)

Das Isotop ^{13}C ist ca. **6000mal** unempfindlicher als das Isotop ^1H . Deshalb gilt beim Messen von ^{13}C -NMR Spektren: **Je höher die Konzentration der Probe, desto besser ist das Ergebnis und desto schneller wird es erzielt.** Um die Unempfindlichkeit des Isotops ^{13}C abzumildern, werden **Routinespektren unter Protonenbreitbandentkopplung** (Sättigung der Resonanzen der Wasserstoffatome) aufgenommen. Diese Vorgehensweise hat den Vorteil, dass die Signale aller C-Atome, die direkt an Wasserstoff gebunden sind, durch den NOE (Nuclear Overhauser Effekt) um bis zu 200% verstärkt werden können. Zudem wird das Spektrum übersichtlicher, da abgesehen von Signalen des deuterierten Lösungsmittels nur Singulett erhalten werden. **Protonenbreitbandentkoppelte ^{13}C -Spektren sind infolge des NOE nicht sinnvoll integrierbar!**

Lösungen von 0.2 bis 0.3 mmol Substanz in 0.7 ml deuteriertem Lösungsmittel benötigen eine Messzeit von 20 Minuten und sind damit ideal für den Routinebetrieb geeignet. Wird diese Konzentration halbiert, so vervierfacht(!) sich die Messzeit. Für sehr dünne Proben steigt die Messzeit auf bis zu 8 h an. **Geben Sie sehr dünne Proben nur nach vorheriger Terminabsprache ab.**

Bedenken Sie außerdem, dass es für normal konzentrierte Proben eine **gute Alternative zum protonenbreitbandentkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum** gibt: Das **DEPTQ** (siehe 2.2) vereint die Information aus protonenbreitbandentkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum und DEPT135-Spektrum und schlägt somit 2 Fliegen mit einer Klappe, was enorme Mengen an Messzeit einspart. Für dünne Proben ist es allerdings nicht geeignet.

Möchten Sie **Spektren mit CH-Kopplung** haben, so muss ein **^{13}C -Spektrum mit gated decoupling (^{13}C -gd)** gemessen werden.

Integrierbare ^{13}C -NMR-Spektren werden durch inverse gated decoupling erhalten (^{13}C -igd). Das funktioniert aber nur dann, wenn die longitudinale Relaxation der ^{13}C -Kerne nach jedem Puls vollständig ist. Da insbesondere quartäre C-Atome sehr große T_1 -Zeiten haben, ist das praktisch nur zu erreichen, wenn der Probe vor der Messung ein paramagnetisches Relaxationsreagenz zugesetzt wird. Bewährt hat sich hier $\text{Cr}(\text{acac})_3$. Typischerweise werden der Probe ca. 20 mg $\text{Cr}(\text{acac})_3$ zugesetzt. Die Konzentration von $\text{Cr}(\text{acac})_3$ sollte zwischen 0.1 mol l^{-1} und 0.4 mol l^{-1} liegen. Die Lösung wird durch das Reagenz blass violett gefärbt.

^{13}C -gd ist ein Routinespektrum, das nur etwas mehr Messzeit benötigt als ein protonenbreitbandentkoppeltes Spektrum. **^{13}C -igd-Spektren benötigen längere Messzeiten** (ca. 1h), um eine präzise Integration zu gewährleisten.

4.2 DEPT-Spektren (Messzeit: 20 min bis 3 h)

DEPT-Spektren erlauben die Differenzierung der C-Atome nach Anzahl der direkt gebundenen Wasserstoffatome. Die Differenzierung erfolgt über das Vorzeichen der Peaks (siehe Tabelle unten). DEPT-Spektren sind im Vergleich zum normalen protonenbreitbandentkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum schneller messbar (Ausnahme: DEPTQ). Wir bieten zurzeit 3 Sorten von DEPT-Spektren an:

Spektrum	CH ₃	CH ₂	CH	C _q
DEPT135	+	-	+	0
DEPT90	0	0	+	0
DEPTQ	+	-	+	-

0= kein Peak sichtbar, += Peaks sind positiv, -= Peaks sind negativ

Überlegen Sie bitte genau, welchen Typ DEPT-Spektrum Sie benötigen (Es gibt immer wieder Nutzer, die sinnloserweise alle 3 Typen gemessen haben wollen.)! **Für normal konzentrierte Proben ist das DEPTQ sehr zu empfehlen**, da Sie sich die Messung eines protonenbreitbandentkoppelten ^{13}C -Spektrums sparen und wir am Spektrometer zusätzliche Messzeit für andere Proben bekommen. Bei **dünnen Proben** sollten sie - wie sonst üblich - ein **protonenbreitbandentkoppeltes ^{13}C -NMR-Spektrum und ein DEPT135** messen lassen. Das **DEPT90** wird zusätzlich zu diesen Spektren **nur in ganz wenigen Ausnahmefällen benötigt**, wenn nicht sicher zwischen einer CH- und einer CH₃-Gruppe unterschieden werden kann.

Nehmen Sie ein **HSQC-Spektrum am 700 MHz** Spektrometer auf, so ist **ein begleitendes DEPT-Spektrum überflüssig**, da die Multiplizitätsinformation (CH, CH₂, CH₃) direkt aus dem phasensensitiven HSQC-Spektrum abzulesen ist!

5. 2D-Spektren

2D-Spektren benötigen früher deutlich mehr Messzeit als 1D-Experimente. Daran hat sich nichts geändert, wenn diese Messungen an NMR-Geräten mit älteren Konsolen (bei uns das 500 MHz Spektrometer) durchgeführt werden. Überlegen Sie deshalb genau ob und welche 2D-Spektren Sie wirklich benötigen, um Ihre Substanz zu charakterisieren. Proben, bei denen Sie unsicher sind, ob diese sauber sind, sollten Sie **erst mit ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren prüfen, ob sich der zeitliche Aufwand von 2D-Experimenten wirklich lohnt!** Verschenden Sie bitte nicht unsere knappe Messzeit mit unsauberen Proben.

Bei NMR-Geräten der neusten Generation ist die Messung vieler 2D-Spektren infolge besserer Elektronik in Kombination mit neuen Aufnahmetechniken (z.B. **non uniform sampling [NUS]**, NMR-Supersequenzen wie **NOAH** oder **Hadamard**-Spektren) deutlich schneller als zuvor. So ist es z.B. für eine normal konzentrierte Probe möglich HMBC, HSQC und COSY (also alle 3 Spektren!) innerhalb von 10 bis 20 Minuten aufzunehmen. Auch das lohnt sich aber nur bei ausreichender Konzentration und Reinheit der Probe! Schnelle Messungen dieser Art, können nur am 700 MHz Spektrometer durchgeführt werden. Fragen Sie dazu bitte den Operator des Geräts.

Bei der Bearbeitung aller 2D-Datensätze wird zur Verkürzung der Messzeit **Forward Linear Prediction** eingesetzt. Die zugehörigen Parameter sind für jeden Spektrentyp von uns basierend auf Erfahrungswerten voreingestellt worden. Das heißt, dass es im Einzelfall zur Verbesserung der Auflösung sinnvoll sein kann, diese Parameter zu verändern. Wenden Sie sich in diesen Fällen an das NMR-Team.

Am 700 MHz Spektrometer werden 2D-Spektren im Standard mit NUS aufgenommen (Ausnahme: NOESY und ROESY). Die fehlenden Inkremente dieser Datensätze werden mit "compressed sensing"

interpoliert und nachfolgend fouriertransformiert. NOAH-Datensätze werden ebenfalls mit NUS aufgenommen. Die Extraktion der Subspektren übernimmt der Operator für Sie.

5.1 COSY (Messzeit: 20 min (500MHz) / 1 min bis 10 min (700 MHz))

Dieser Spektrentyp **korreliert Wasserstoffatome, die 2 oder 3 Bindungen voneinander entfernt sind**. Oft sind auch schwache Korrelationspeaks von Kopplungen über 4 Bindungen sichtbar. Bitte bedenken Sie, dass das **Fehlen eines Korrelationspeaks kein Beweis dafür ist, dass sich zwei Wasserstoffatome nicht in räumlicher Nähe zueinander befinden!** So kann z.B. die vicinale-Kopplung ($^3J_{HH}$) extrem klein ausfallen, weil der Diederwinkel zwischen den koppelnden Protonen nahe 90° liegt (---> Karplus-Kurve). In dem Fall ist der Korrelationspeak im COSY entweder sehr schwach oder gar nicht sichtbar. Um sehr schwache Kopplungen wie z.B. Fernkopplungen über 4 oder mehr Bindungen sichtbar zu machen, kann man **zusätzlich zum normalen COSY ein Long Range-COSY (LR-COSY)** messen lassen. Das **LR-COSY** ist ein wenig bekanntes, aber **sehr nützliches Werkzeug zur Aufklärung komplexer Molekülstrukturen**. Im Gegensatz zum normalen COSY benötigt es aber sehr viel Messzeit (typischer Wert liegt bei 3 h).

Korrelationspeaks sehr nah an der Diagonale eines COSY-Spektrums werden oft von Diagonalpeaks ganz oder teilweise überlagert. Dieses Problem tritt insbesondere bei intensiven Lösungsmittelsignalen auf. Als Ausweg bietet sich die Messung eines **DQF-COSY** (Messzeit: 2 h) an. In diesen Spektren sind die Diagonalpeaks viel schwächer in der Intensität, sodass auch Korrelationspeaks in der Nähe der Diagonalen gut aufgelöst werden.

5.2 NOESY und ROESY (Messzeit: 2 bis 4 h)

Beide Methoden liefern über **transiente NOEs** 2D-NMR-Spektren in denen Protonen infolge ihrer **Kopplung durch den Raum** korreliert werden. Im Ergebnis lassen sich Aussagen darüber treffen, ob Protonen in räumlicher Nähe zueinander sind. Auf diesem Wege lassen sich z.B. Konformationen von Ringen oder Substitutionsmuster unterscheiden. Für eine möglichst effektive Messung muss die **Probe sauerstofffrei** sein!

NOESY:

Ist nur für **kleine Moleküle ($M_r < 1000 \text{ g mol}^{-1}$, positiver NOE)** und sehr große Moleküle ($M_r > 2000 \text{ g mol}^{-1}$, negativer NOE) geeignet! Liefert für Moleküle mittlerer Größe oft kein Signal.

ROESY:

Ist geeignet für jede Molekülgröße, wird aber oft für **Moleküle mittlerer Größe (M_r zwischen 1000 und 2000 g mol^{-1})** eingesetzt. Die beobachteten NOEs sind immer positiv. Die NOEs werden im rotierenden Koordinatensystem detektiert, was dazu führen kann, dass Korrelationen auftreten, die nicht auf einen NOE zurückzuführen sind (z.B. TOCSY-Korrelationen). **Dementsprechend müssen die Daten mit großer Vorsicht interpretiert werden!**

5.3 TOCSY (Messzeit: 1.5 bis 3h)

Im TOCSY-Experiment werden Protonen auf der Basis von skalaren Kopplungen korreliert. In diesem Fall korrelieren - anders als im COSY - alle Spins eines Spinsystems unabhängig davon, ob die Protonenspins direkt miteinander koppeln. Beim TOCSY wird Magnetisierung entlang einer Kette von miteinander koppelnden Spins (Spinsystem) übertragen. Auf diesem Wege ist es dann auch möglich, Spinsysteme innerhalb eines Moleküls zu identifizieren und zu charakterisieren. Das TOCSY ist wie das COSY spiegelbildlich in Bezug auf die Diagonale aufgebaut. Die Information steckt auch hier in den

Crosspeaks. Im Vergleich zum COSY weist das **TOCSY** eine **höhere Empfindlichkeit** auf, d.h. auch sehr dünne Proben liefern noch gute Spektren!

5.4 HSQC/HMQC (Messzeit: 1 h (500 MHz), 5 min bis 20 min (700 MHz))

HMQC und HSQC liefern vom Prinzip her dasselbe Resultat. In beiden Spektren werden die Signale von H-Atomen mit den Signalen der direkt gebundenen C-Atome korreliert. In diesem Fall wird in Form der $^1J_{CH}$ -Kopplungskonstanten ein Filter verwendet. Es wird also eine mittlere $^1J_{CH}$ -Kopplungskonstante (wir verwenden 145 Hz) im Pulsprogramm verwendet. Weicht der tatsächliche Wert deutlich davon ab, können Korrelationen sehr schwach ausfallen oder gar nicht sichtbar sein. Umgekehrt sind z.B. $^2J_{CH}$ -Kopplungskonstanten sehr groß, so können diese als zusätzliche Korrelationspeaks im Spektrum sichtbar werden. Der letzte Fall wird insbesondere bei der Substanzklasse der Alkine sehr häufig beobachtet.

Vielen Anwendern ist nicht klar, ob Sie ein HMQC oder ein HSQC messen lassen sollen. Dazu folgender Hinweis:

HSQC-Spektren haben in Bezug auf die F1-Achse (^{13}C -Achse) eine erheblich höhere Auflösung als HMQC-Spektren. Das heißt, liegen **CH_n-Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum sehr nah beieinander, so ist es ratsam ein HSQC zu messen**; sind die ^{13}C -Signale **deutlich voneinander getrennt, so sollte unbedingt ein HMQC gemessen werden**, um Messzeit zu sparen!

Am 700 MHz Spektrometer werden die **HSQC-Spektren phasensensitiv gemessen**. D.h. CH₂-Gruppen können von CH und CH₃-Gruppen unterschieden werden, was ein **DEPT135 überflüssig** macht!

5.5 HMBC (Messzeit: 2 bis 4 h (500 MHz) / 5 bis 40 min (700 MHz))

Das HMBC korreliert Wasserstoffatome mit Kohlenstoffatomen, die 2 **oder** 3 Bindungen voneinander entfernt sind. Trotz der Ungewissheit der Korrelation ($^2J_{CH}$ oder $^3J_{CH}$) ist das **HMBC eines der wichtigsten Spektren für die Aufklärung komplexer Strukturen** und die sichere Zuordnung von Signalen in NMR-Spektren. Wie bei den anderen 2D-Spektren (siehe oben) werden die Korrelationen anhand einer mittleren $^{2/3}J_{CH}$ -Kopplungskonstante (wir verwenden 8 Hz) gefiltert. Kopplungen, die deutlich von diesem Wert abweichen, führen dazu, dass der Korrelationspeak schlecht oder gar nicht zu sehen ist. In Ausnahmefällen ist es deshalb sinnvoll die angenommene mittlere Kopplungskonstante zu ändern. Wenden Sie sich in solchen Fällen einfach an das NMR-Team. Die $^1J_{CH}$ -Korrelationen sollten im HMBC nicht sichtbar sein, machen sich aber manchmal doch in Form von mehr oder weniger stark ausgeprägten Dubletts bemerkbar. Zudem sind oft schwache $^4J_{CH}$ -Korrelationspeaks zu sehen.

5.6 HMQC-COSY (Messzeit: 2 bis 6 h (500 MHz) / 1h (700 MHz))

Die HMQC-COSY-Sequenz korreliert zunächst C-Atome mit den direkt an ihnen gebundenen H-Atomen (HMQC-Teil). Nachfolgend werden diese H-Atome dann mit vicinalen und geminalen H-Atomen korreliert (COSY-Teil).

Im **HMQC-COSY** sind also die **Korrelationen aus dem gewöhnlichen HMQC und die Korrelationen von nicht quartären C-Atomen zu H-Atomen zu sehen, die 2 Bindungen entfernt sind**. Die Auswahl der Signale erfolgt wie bei HMQC und COSY über die Kopplungskonstanten (d.h. $^1J_{CH}$ = 145 Hz, $^{2/3}J_{HH}$ =4-7 Hz). Signale, die diese Filtereinstellungen nicht erfüllen sind nur schwach oder gar nicht sichtbar. **Das**

HMQC-COSY lässt sich nur in Verbindung mit einem HMQC-Spektrum auswerten. Das wird am einfachsten so gemacht, dass das HMQC und das zugehörige HMQC-COSY überlagert projiziert werden. Das HMQC-COSY ist **in manchen Fällen eine sinnvolle Ergänzung zum HMBC**, da Letzteres keine sichere Differenzierung zwischen $^2J_{CH-}$ und $^3J_{CH-}$ -Korrelationen zulässt. **Mit dem HMQC-COSY lassen sich die $^2J_{CH-}$ -Korrelationen aller nicht quartären C-Atome recht sicher identifizieren.**

5.7 Bandselektives HSQC oder HMBC (Messzeit 20 bis 40 min)

Mit bandselektiven Spektren ist es möglich kleine ppm-Bereiche auf der indirekten Achse des HSQC oder HMBC zu untersuchen. Sind z.B. zwei ^{13}C -Signale um weniger als 1 ppm voneinander getrennt, so können deren Korrelationspeaks in den vorgenannten Spektren so stark überlappen, dass keine sinnvolle Zuordnung mehr möglich ist. Mit bandselektiven Spektren ist es möglich die spektrale Breite in der indirekten Achse auf wenige ppm einzugrenzen und dabei eine extrem hohe Auflösung zu erzielen, die eine sichere Korrelation zu den koppelnden Protonen zulässt. Diese Spektren können auch für ^{15}N gemessen werden.

5.8 DOSY (Messzeit 40 min)

Mit DOSY-Spektren lassen sich die Diffusionskoeffizienten von Verbindungen in Lösung ermitteln. Zudem können die Signale der Protonen mit den Diffusionskoeffizienten korreliert werden. Ist also in Lösung mehr als eine Verbindung vorhanden, kann dies mit einem DOSY-Spektrum sehr leicht sichtbar gemacht werden, wenn sich die Diffusionskoeffizienten der beiden Verbindungen ausreichend unterscheiden. **Das Spektrum sieht dann ähnlich aus wie ein Chromatogramm.**

DOSY-Messungen lassen sich nicht automatisieren, d.h. sie müssen von Hand durch 1D-Vorexperimente parametrisiert werden. Diese Vorarbeiten genauso wie die eigentliche **Messung** macht der Operator **am 700 MHz NMR** für Sie.

Um gute Diffusionskoeffizienten zu erhalten **ist das Auftreten von Konvektion zu vermeiden.** Die Messungen werden zwar mit sehr stabiler Temperierung der Proben durchgeführt, doch bei niedrig viskosen Lösungsmitteln wie Dichlormethan tritt trotzdem Konvektion auf, die die Messergebnisse verfälscht. Verwenden Sie also lieber Lösungsmittel mit einer etwas höheren Viskosität wie Benzol, THF, Wasser oder DMSO.

6. Heterokerne

Zurzeit haben wir folgende Heterokerne im Messangebot:

^2H , ^{10}B , ^{11}B , ^{14}N , ^{15}N , ^{19}F , ^{29}Si , ^{31}P , ^{77}Se , ^{119}Sn , ^{125}Te , ^{195}Pt

Bei Bedarf können weitere Atomkerne eingerichtet werden. Das Frequenzband unseres Messkopfes am NMR AV500 läuft von ca. 23 bis 210 MHz. Atomkerne deren Larmorfrequenz bei $B_0 = 11.74 \text{ T}$ außerhalb dieses Frequenzbandes liegen, können hier nicht gemessen werden.

Bitte bedenken Sie dass die ppm-Skala vieler dieser Atomkerne breiter ist als das Frequenzband, das bei einer Messung angeregt werden kann. So erstreckt sich z.B. die ^{119}Sn -NMR-Skala über einen Bereich von 2800 ppm (-500 bis 2300 ppm). Wir können aus technischen Gründen mit dem Spektrometer AV500 in einer Messung aber **maximal einen Bereich von 100000 Hz** abdecken, was im Falle von ^{119}Sn einer maximalen Spektrenbreite von 500 ppm entspricht. Liegt ihr Signal außerhalb dieses Messbereichs, ist es nicht zu sehen! **Es ist deshalb bei Heterokernmessungen wichtig, dass Sie uns auf Basis einer Literaturrecherche angeben, in welchem Bereich der ppm-Skala des spezifischen Heterokerns die Messung erfolgen soll!**

6.1 ^{19}F (Messzeit: 2 bis 5 min)

^{19}F ist ein sehr empfindlicher Atomkern, der dementsprechend leicht messbar ist. Wir haben nur an unserem AV300-Spektrometer einen Messkopf für Fluor. Dieser ist nicht immer eingebaut, weshalb Sie generell **Termine für ^{19}F -Messungen vereinbaren** sollten. ^{19}F -Messungen werden ohne Entkopplung von Wasserstoff durchgeführt! Seien Sie also nicht erstaunt, wenn die Peaks breiter erscheinen oder ein auf den ersten Blick unerwartetes Kopplungsmuster zeigen. Wir bieten auf Nachfrage auch die Messung von protonenbreitbandentkoppelten ^{19}F -Spektren an.

6.2 ^{31}P (Messzeit: 10 min bis 2 h)

^{31}P ist ein sehr empfindlicher Atomkern, der sehr leicht zu messen ist. Wir bieten protonenbreitbandentkoppelte ^{31}P -NMR-Spektren und Spektren mit Protonenkopplung an. Letztere sind vor allem dann sinnvoll, wenn Sie P-H-Gruppen in Ihrem Molekül haben (z.B. primäre oder sekundäre Phosphane)

6.3 ^{15}N (Messzeit: 1 bis 8 h)

Infolge der geringen natürlichen Häufigkeit von ^{15}N ist die Messung dieses Atomkerns mit hohem zeitlichem Aufwand verknüpft. Wir messen ^{15}N entweder direkt mit **INEPT** (refokussiert mit Entkopplung der Protonen) oder invers mit einem **^{15}N -HMBC**. Für den Erfolg solcher Messungen sind zwei Faktoren ausschlaggebend:

- Hohe Konzentration der Probe
- Der Aufbau des Moleküls um die N-Atome ist bekannt

Punkt a) erklärt sich von selbst. Punkt b) ist wichtig weil in beiden Messverfahren mit Polarisationstransfer gearbeitet wird und vor der Messung, die NH-Kopplungskonstanten richtig abgeschätzt werden müssen. Für primäre und sekundäre Amine, die scharfe NH-Peaks im ^1H -NMR-Spektrum zeigen, verwenden wir $^1J_{\text{NH}}=90 \text{ Hz}$. Für alle anderen Stickstoffatome verwenden wir eine mittlere $^{2/3}J_{\text{NH}}$ -Kopplungskonstante von 6 Hz. Wie schon oben mehrfach erwähnt, kann es sein, dass die tatsächliche Kopplungskonstante von der abgeschätzten so stark abweicht, dass nur sehr schwache

oder keine Resonanzen zu beobachten sind. Wünschen Sie Messungen mit einer anderen als den vorgegebenen Kopplungskonstanten, so wenden Sie sich bitte an das NMR-Team.

6.4 ^{14}N (Messzeit: 10 min bis 4 h)

Mit 99.7% natürlicher Häufigkeit ist ^{14}N das dominante Isotop des Stickstoffs. Leider ist die Kernspinquantenzahl $I=1$ mit der Konsequenz, dass der resultierende Kernquadrupol zu einer sehr schnellen Relaxation in Lösung führt. Dieses führt zu **sehr breiten Peaks** mit entsprechend **schlechtem Signal/Rausch-Verhältnis**. Hoch konzentrierte Proben (reine Substanz + wenig deuteriertes Lösungsmittel) sind sehr leicht und schnell zu messen. Generell gilt hier: **Je höher die Konzentration, desto besser das Resultat**. Zudem ist bei stabilen Substanzen die Messung bei höheren Temperaturen vorteilhaft, da dies die Relaxationszeit von ^{14}N erhöht. Beachten Sie, dass in vielen ^{14}N -NMR Spektren aufgrund von **gelöstem N_2** ein relativ **scharfer Peak bei 311 ppm** zu beobachten ist!

^{14}N -Spektren sollten generell nur dann gemessen werden, **wenn viel Substanz zur Verfügung** steht und/oder ^{15}N -Messungen **nicht erfolgreich** waren. Letzteres ist z.B. dann der Fall, wenn in der Nähe (d.h. 1 bis 3 Bindungen entfernt) eines N-Atoms keine H-Atome sind, über die ein Polarisationstransfer durchgeführt werden kann (siehe auch 5.3).

6.5 ^{11}B (Messzeit: 10 min bis 2 h)

^{11}B hat eine natürliche Häufigkeit von 80.1% und eine Kernspinquantenzahl von $I=3/2$. Das damit verbundene Kernquadrupolmoment führt wie bei ^{14}N zu einer sehr schnellen Relaxation des Atomkerns, was wiederum relativ breite Peaks im Spektrum nach sich zieht. Trotzdem ist ^{11}B in normal konzentrierten Proben relativ gut zu messen. Bei stabilen Substanzen kann eine Messung bei höheren Temperaturen (50 bis 80°C) vorteilhaft sein, da sich die Relaxationszeit des Atomkerns erhöht. Beachten Sie, dass in ^{11}B -Spektren ein **sehr breiter Peak bei -11 ppm** zu beobachten ist. Dabei handelt es sich um die **Resonanz der B-Atome im Borosilicatglas** Ihres Proberöhrchens und in den Glasbauteilen des Messkopfs. Wir unterdrücken diesen Peak soweit wie möglich mit einer Spinecho-Sequenz in Kombination mit EXORCYCLE. Der restliche Hintergrundpeak kann bei der Bearbeitung der Spektren in den meisten Fällen mit **Backward Linear Prediction** weiter unterdrückt werden. Die im Routinebetrieb erstellten ^{11}B -Spektren verwenden dieses Verfahren mit einem vordefinierten Parametersatz für die Backward Linear Prediction. In den meisten Fällen werden damit sehr gute Ergebnisse erzielt. Es kann aber vorkommen, dass Peaks durch die Grundlinie brechen. In diesen Fällen muss der Parameter **TDoff** soweit gesenkt werden, dass nach Phasenkorrektur symmetrische Peaks entstehen, die nicht mehr durch die Grundlinie brechen. Faustregel: Senken Sie **TDoff** zunächst auf 64 und wenn das nicht ausreicht auf 32.

Standard- ^{11}B -Spektren werden protonengekoppelt aufgenommen. Wir bieten aber auch protonenbreitbandentkoppelte ^{11}B -Spektren an. Bitte vermerken auf dem Messformular, welche Variante Sie benötigen.

6.6 ^{29}Si (Messzeit: 10 min bis 4 h)

^{29}Si ist ein vergleichsweise gut messbarer Atomkern. Infolge seines negativen magnetogyrischen Verhältnisses wird er bevorzugt mit **inverse gated decoupling** gemessen. Beachten Sie, dass in allen ^{29}Si -Spektren ein **sehr breiter Peak bei -108.5 ppm** zu beobachten ist. Dabei handelt es sich um die **Resonanz der Si-Atome im Borosilicatglas** Ihres Proberöhrchens und in den Glasbauteilen des

Messkopfs. Bei bekannter Struktur können auch **INEPT-Spektren** (refokussiert und protonenkoppelt) gemessen werden, die oft intensivere Signale liefern. **Damit INEPT-Messungen gut funktionieren, ist es für uns wichtig, die genaue Umgebung der Si-Atome zu kennen!** Die Messparameter für eine SiMe₃-Gruppe sind z.B. anders als für eine SiMe₂tBu-Gruppe. INEPT-Spektren funktionieren in der Regel zudem nur für Si-Atome, die 1 bis 3 Bindungen von H-Atomen entfernt sind.

6.7 ¹¹⁹Sn (Messzeit: 10 min bis 1 h)

¹¹⁹Sn (I=½) hat nur eine geringe natürliche Häufigkeit (8.6%), aber ein großes negatives magnetogyrisches Verhältnis. Der Atomkern ist deshalb gut messbar. Wegen des negativen magnetogyrischen Verhältnisses messen wir ¹¹⁹Sn-Spektren mit **inverse gated decoupling**, was in der Regel in kurzer Zeit zu sehr guten Resultaten führt.

6.8 ⁷⁷Se (Messzeit: 10 min bis 2 h)

Die Empfindlichkeit von ⁷⁷Se (I=½) ist vergleichbar mit der von ²⁹Si. Bei normal konzentrierten Proben werden gute Spektren in relativ kurzer Zeit erhalten. Bei sehr dünnen Proben bieten wir zusätzlich ⁷⁷Se-HMBC-Spektren als alternatives Messverfahren an.

6.9 ¹²⁵Te (Messzeit: 10 min bis 2 h)

Die Empfindlichkeit von ¹²⁵Te (I=½) ist vergleichbar mit der von ¹³C; gleiches gilt für die Messzeiten. Für sehr dünne Proben bieten wir als alternative Messmethode ¹²⁵Te-HMBC an. Aufgrund der Größe des Te-Atoms sind die chemischen Verschiebungen zum Teil deutlich abhängig von der Temperatur. Beachten Sie dies, wenn Sie Ihre chemischen Verschiebungen mit Literaturdaten vergleichen!

6.10 ¹⁹⁵Pt (Messzeit: 10 min bis 2 h)

¹⁹⁵Pt (I=½) ist ca. doppelt so empfindlich wie ¹³C und dementsprechend gut messbar. Auch hier gilt, dass aufgrund der Größe des Pt-Atoms die chemischen Verschiebungen zum Teil deutlich von der Temperatur abhängig sind. Beachten Sie dies, wenn Sie Ihre chemischen Verschiebungen mit Literaturdaten vergleichen!

7. Spezialmessungen

Neben den oben aufgelisteten Messmethoden bieten wir für spezielle Fragestellungen weitere Messverfahren an, die in der Regel mit größerem zeitlichem Aufwand verknüpft sind. Genaue Messzeiten können oft für die Verfahren nicht angegeben werden, da sie stark von der individuellen Problemstellung abhängen. **In der Regel benötigen Sie einen Termin für solche Messungen.** Die nachfolgende Aufzählung ist exemplarisch zu verstehen. Es gibt weit mehr Verfahren, die bei Bedarf implementiert werden können.

7.1 Temperaturvariable Messungen

Temperaturvariable Messungen sind am NMR AV500 im **Bereich von -80°C bis +110°C** möglich. **Routinemessungen werden bei 30°C gemessen.** Wenn Sie Messungen bei anderen Temperaturen benötigen, müssen Sie dafür einen Termin vereinbaren. Der zeitliche Aufwand für solche Messungen richtet sich danach, ob Sie ober- oder unterhalb von Raumtemperatur messen wollen. Messungen oberhalb von Raumtemperatur sind in der Regel unproblematisch. Messungen **unterhalb von**

Raumtemperatur sind dagegen mit einem **erheblichen zeitlichen Aufwand** verbunden, da im Vorfeld Umbaumaßnahmen am Magneten nötig sind und das Herunterkühlen des Geräts nur langsam durchgeführt werden kann. Die Durchführung von Tieftemperaturmessungen blockiert das NMR-Spektrometer für mehrere Stunden. Überlegen Sie sich deshalb genau, ob eine solche Messung für Ihre Fragestellung sinnvoll ist. **Prüfen Sie vor der Präparation von Proben für temperaturvariable Spektren, ob Ihr Lösungsmittel dafür im Hinblick auf Siedepunkt bzw. Gefrierpunkt geeignet ist.**

Am **700 MHz Spektrometer** reicht das Temperaturfenster von **-30°C bis +70°C**. Hier sind keine Umbaumaßnahmen erforderlich, sodass temperaturvariable Messungen auch kurzfristig durchgeführt werden können. Trotzdem müssen auch hier Termine abgesprochen werden!

7.2 DPGSE-NOE

Das DPGSE-Spektrum ist die moderne Variante des früher verwendeten NOE-Differenzspektrums. Bei diesem Verfahren werden die Kopplungen einer H-Atomsorte durch den Raum gemessen. Auf diesem Wege können z.B. Konformationen von Molekülen oder Substitutionsmuster an Ringen aufgeklärt werden. DPGSE-NOE-Spektren haben im Vergleich zum NOESY, das prinzipiell dieselbe Information liefert, eine höhere Auflösung, was in manchen Fällen erforderlich ist, um bestimmte Fragestellungen aufzuklären. **DPGSE-Spektren sind somit als Ergänzung zum NOESY** zu sehen. Für eine möglichst effektive Messung muss die **Probe sauerstofffrei** sein!

7.3 SelTOCSY

Das selektive TOCSY (SelTOCSY) ist eine sinnvolle **Ergänzung zum TOCSY**, wenn dessen Auflösung der Signale nicht ausreichend ist. Man kann mit dieser Methode ermitteln, welche Protonen zu einem bestimmten Spinsystem gehören (vgl. 5.3).

7.4 INAPT (selektives ¹³C-INEPT)

Bei diesem Experiment wird eine bestimmte Protonensorte im Molekül selektiv mit einem weichem Puls angeregt, um C-Atome zu identifizieren, die skalar über 2 oder 3 Bindungen mit diesem Proton koppeln. Es eignet sich besonders gut für die exakte Zuordnung von quartären C-Atomen ähnlicher chemischer Verschiebung. Im Vergleich zum HMBC-Spektrum, das analoge Informationen liefert, hat das INAPT-Spektrum als 1D-Experiment eine deutlich höhere Auflösung.

7.5 INADEQUATE (Messzeit: 18 bis 30 h)

Das **INADEQUATE**-Spektrum ist ein **2D-Spektrum**, das die C-Atome einer Verbindung mittels ¹³C-¹³C-Kopplung korreliert. Man braucht für dieses Spektrum sehr große Substanzmengen (mindestens 200 mg/ml bei einer Molmasse von 200 bis 600 g mol⁻¹). Gelingt das Spektrum, so lässt sich damit in einem Zug das komplette Kohlenstoffgerüst einer Verbindung aufklären.

7.6 Bestimmung von T₁

Die Bestimmung der longitudinalen Relaxationszeit T₁ kann von Nutzen sein, um daraus Informationen über die Dynamik von Molekülen abzuleiten. Wir bestimmen T₁ bei kurzen T₁-Zeiten nach mit dem Inversion Recovery-Experiment. Bei langen T₁-Zeiten (z.B. bei quartären C-Atomen) ist es sinnvoller mit

dem Saturation Recovery-Experiment zu arbeiten. Die erhaltenen Daten werden vom Computer gefittet und T_1 direkt errechnet.

Wichtig: T_1 -Messungen sind nur an vollständig sauerstofffreien Proben sinnvoll; die NMR-Röhrchen sollten nach der Entfernung des Sauerstoffs abgeschmolzen werden oder Sie arbeiten mit sogenannten Young-Röhrchen.

7.7 Bestimmung von T_2

Die T_2 -Messungen werden mit der **CPMG-Pulssequenz** ausgeführt. Die erhaltenen Messdaten können in TopSpin gefittet werden. Die Software liefert leider nicht direkt T_2 . Der erhaltene Wert muss noch durch einen simplen Faktor auf T_2 umgerechnet werden. Ihr NMR-Operator kann das für Sie machen. Auch diese Messungen sollten nur mit sauerstofffreien Proben gemacht werden.

7.8 Selektive Protonenentkopplung

Um komplexe Multipletts zu vereinfachen, ist es manchmal nützlich einzelne Protonen mithilfe von selektiven Pulsen zu entkoppeln. Dabei werden diese Protonen gesättigt, sodass sie nicht mehr in der Lage sind skalare Kopplungen aufzubauen. Solche Experimente sind sehr schnell messbar. Kennzeichnen Sie in einem zuvor aufgenommenen ^1H -NMR Spektrum welche Protonen entkoppelt werden sollen und Ihr freundlicher NMR-Operator führt die Entkopplungsexperimente durch.

7.9 Unterdrückung von Lösungsmittelsignalen

Intensive Lösungsmittelsignale können sowohl in 1D- als auch in 2D-Experimenten die wesentlichen Signale überdecken oder zumindest schlecht erkennbar machen. Durch eine Vorsättigung der Protonen dieser Signale ist es möglich sie weitgehend zu unterdrücken und saubere Spektren zu erhalten. Es können bis zu 3 verschiedene Signale gleichzeitig unterdrückt werden. Kennzeichnen Sie die zu unterdrückenden Signale in einem zuvor aufgenommenen ^1H -NMR Spektrum.