

ZUR PRAXIS VON ^{13}C -MR-LINIENINTENSITÄTSMESSUNGEN

Hans-Jörg Schneider, Dieter Heiske, Volker Hoppen und Michael Schommer

Fachrichtung Organische Chemie der Universität des Saarlandes

D 66 Saarbrücken 11, Deutschland

(Received in Germany 2 April 1974; received in UK for publication 29 April 1974)

Die theoretischen Voraussetzungen für die Erzielung intensitätsrichtiger ^{13}C -PFT-Signale unter ^1H -Rauschentkopplung sind mehrfach diskutiert worden.¹⁾ Wir möchten an einigen Beispielen zeigen, unter welchen Bedingungen wir vergleichbare Signalflächen erhalten haben.²⁾ Die ^{13}C -PFT-Spektren wurden mit kleinen Pulswinkeln ($\approx 20^\circ$ für TMS) aufgenommen ($S/N > 25$ für das kleinste Signal; zur Vermeidung von Digitalisierungsfehlern Peakbasisbreite mind. 4 Adressen; Spektrometer Bruker HX90; Peakflächenintegration mit Programm Nicolet 7202c).

C-Atome mit direkt gebundenem Wasserstoff relaxieren schnell genug, um mit Hilfe zusätzlicher Pulsintervalle häufig weitgehende Flächengleichheit zu erreichen (Tab. 1, Nr. 1 und 2). Der Zusatz von paramagnetischen Verbindungen³⁾ kann durch regiospezifische Substratbindung u.U. zu einer selektiven NOE-Unterdrückung⁴⁾ führen (s. C1 bei Nr. 3). Selbst quartäre C-Atome können jedoch in Gegenwart von genügend Eisen(III)acetylacetonat mit vergleichbarer Intensität abgebildet werden (s. Tab. 1, Nr. 4-6).

Stereoisomerenmische lassen sich durch Vergleich der Signalflächen strukturell ähnlicher C-Atome quantitativ analysieren. So ergab z.B. der Vergleich jeweils der α , β , γ - und δ -Signale in der cis- und trans-4-t-Butylcyclohexylverbindung

genauere Werte als sie mit konventionellen HMR - Methoden zu erreichen sind (s. Tab. 2). Das Vorliegen richtiger Signalintensitäten ist von besonderer Bedeutung für die tieftemperaturspektroskopische Untersuchung schneller chemischer Austauschvorgänge mit mehreren voneinander unabhängigen ^{13}C -Signalpaaren.⁵⁾

Tab.1 Peakflächen von ^{13}C -PFT-Signalen, normalisiert pro C-Atom^{a)}

Cyclooctanol		C1	C2	C3	C4	C5		
Nr.1		85	93	91	100	90		
2	PI=2 sec	93	99	97	100	98		
3	4 Mol% Fe ^{b)}	60	91	96	100	96		
Chinolin		C2	C3	C4	C5	C6	C9	C10
Nr.4		93	90	92	67	100	58	63
5	PI=4 sec	87	85	87	100	90	42	92
6	8 Mol% Fe ^{b)}	92	80	87	c)	95	100	c)

a) 2 sec Pulsbreite, ohne Zusatzintervall (PI) wenn nicht anders vermerkt

b) $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ pro Mol Substrat c) Signaltrennung ungenügend, ebenso für C7,C8

Tab.2 Isomerenverteilung (% trans) in $\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{R}$

R =	OH	O_2CCH_3	NH_2	Br
α	71	33	83	43
β	66	35	82	40
γ	69	29	83	44
δ	69	35	76	38
Mittelwert	68 ± 1	33 ± 1.5	80 ± 1.5	40 ± 1.5
Gaschromatograph.	67	33	80	40

Lit.1) s.z.B.D.Ziessow, On-Line-Rechner in der Chemie, Berlin 1973, S.266ff.;

R.Freeman und H.D. Hill, J.Magn.Res. 4, 366 (1971).

2) vgl.H.-J.Schneider, R.Price und T.Keller, Angew.Chem. 83, 750 (1971).

3) S. Barcza und N. Engstrom, J.Amer.chem.Soc. 94, 1762 (1972).

4) vgl. G.L. Blackmer und R.L.Roberts, J.Magn.Res. 10, 380 (1973).

5) z.B. H.-J.Schneider, R.Price und T.Keller, Org.Magn.Res. 4, 907 (1972).