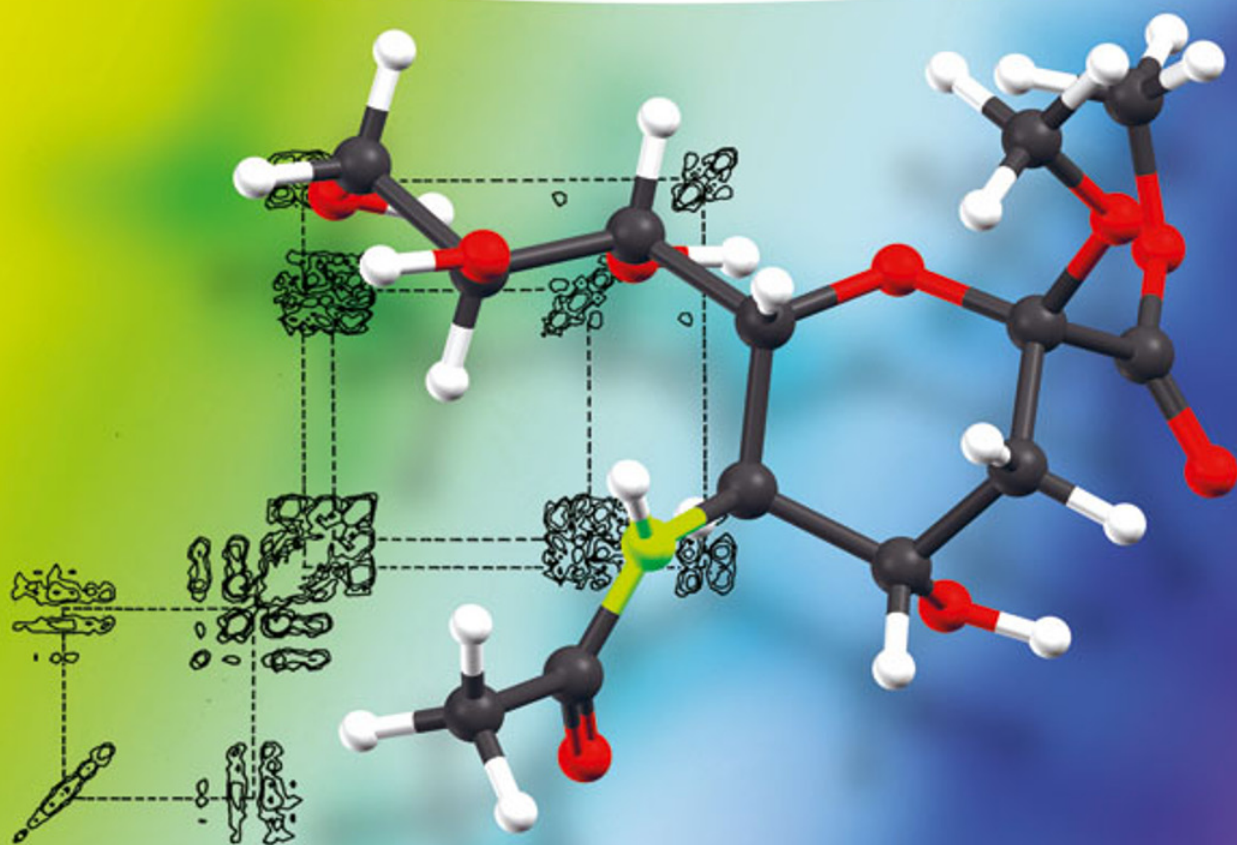


Horst Friebolin

Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie

Eine Einführung

Fünfte, vollständig überarbeitete
und aktualisierte Auflage



Horst Friebolin

**Ein- und zweidimensionale
NMR-Spektroskopie**

Beachten Sie bitte auch weitere interessante Titel zu diesem Thema

Günther, Harald

NMR Spectroscopy

**Basic Principles, Concepts and Applications
in Chemistry**

3. Auflage

2013

ISBN: 978-3-527-33004-1

Jacobsen, Neil E.

NMR Spectroscopy Explained

**Simplified Theory, Applications and Examples for
Organic Chemistry and Structural Biology**

2007

ISBN: 978-0-471-73096-5

Pregosin, Paul S.

NMR in Organometallic Chemistry

2012

ISBN: 978-3-527-33013-3

Zerbe, O., Jurt, S.

Applied NMR Spectroscopy for Chemists and Life Scientists

ISBN: 978-3-527-32774-4

Berger, Stefan, Braun, Siegmund

200 and More NMR Experiments

A Practical Course

2004

ISBN: 978-3-527-31067-8

Levitt, M. H.

Spin Dynamics

Basics of Nuclear Magnetic Resonance

2008

ISBN: 978-0-470-51118-3

Berger, S., Sicker, D.

Classics in Spectroscopy

**Isolation and Structure Elucidation
of Natural Products**

2009

ISBN: 978-3-527-32516-0

Breitmaier, E.

Vom NMR-Spektrum zur Struktur- formel organischer Verbindungen

2005

ISBN: 978-3-527-31499-7

Horst Friebolin

Unter Mitarbeit von Frau Christina M. Thiele

Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie

Eine Einführung

5., vollständig überarbeitete und aktualisierte Auflage



**WILEY-
VCH**

WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

Autor

Prof. Dr. Horst Friebolin

Organisch-Chemisches Institut
der Universität
Im Neuenheimer Feld 270
D-69120 Heidelberg

unter Mitarbeit von:

Prof. Dr. Christina M. Thiele

T.U. Darmstadt
Petersenstr. 22
D-64287 Darmstadt

5. vollst. überarb. u. erw. Auflage 2013

Alle Bücher von Wiley-VCH werden sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autoren, Herausgeber und Verlag in keinem Fall, einschließlich des vorliegenden Werkes, für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler irgendeine Haftung.

**Bibliografische Information
der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über [<http://dnb.d-nb.de>](http://dnb.d-nb.de) abrufbar.

© 2013 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstr. 12,
69469 Weinheim, Germany

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikroverfilmung oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen, Handelsnamen oder sonstigen Kennzeichen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass diese von jedermann frei benutzt werden dürfen. Vielmehr kann es sich auch dann um eingetragene Warenzeichen oder sonstige gesetzlich geschützte Kennzeichen handeln, wenn sie nicht eigens als solche markiert sind.

Satz Hagedorn Kommunikation GmbH, Viernheim

Druck und Bindung betz-druck GmbH, Darmstadt

Umschlaggestaltung Bluesea Design, McLeese Lake, Canada

Print ISBN: 978-3-527-33492-6

Printed in the Federal Republic of Germany

Gedruckt auf säurefreiem Papier

Vorwort zur 5. deutschen Auflage

Das vorliegende Buch ist eine Einführung in die Grundlagen und Anwendungen der NMR-Spektroskopie. Die neuesten Forschungsergebnisse, die Fortschritte auf dem Gerätesektor sowie der Automation bei der Spektrenaufnahme und der Spektrenauswertung werden nur insofern berücksichtigt, als sie der Intention des Buches entsprechen. Daher sind in vielen Kapiteln nur kleinere Korrekturen vorgenommen worden. Im Einzelnen möchte ich erwähnen: In Tabelle 6-8 in Abschnitt 6.4.2 wurden die mit den Programmen SpecInfo und CSEARCH berechneten Verschiebungswerte den gemessenen und den mit ACD abgeschätzten Werten gegenübergestellt. In Kapitel 8 wurde ein Abschnitt (8.2.3) über die Grundlagen des "Spin Locking" eingefügt, das bei vielen Verfahren verwendet wird. Kapitel 10, "Kern-Overhauser-Effekt", ergänzte ich durch den transfer NOE (trNOE), einer Technik, die bei Untersuchungen von biologischen Systemen eine Rolle spielt. Abschnitt 12.5 über die Technik der Festkörper-NMR erweiterte ich um eine Besprechung der Grundzüge des Verfahrens der Cross Polarization (CP). In Abschnitt 13.4 habe ich wegen der grundlegenden Bedeutung von Untersuchungen der Wechselwirkungen zwischen Liganden und Makromolekülen (z.B. Ligand-Enzym-Wechselwirkungen) sowie deren Dynamik das Prinzip der Sättigungs-Transfer-Differenz-Spektroskopie (STD) behandelt.

Die wichtigsten Ergänzungen der fünften gegenüber der vierten Auflage sind jedoch die Aufgaben am Ende eines jeden Kapitels; die Lösungsvorschläge folgen im Anschluss an Kapitel 14.

Zum Schluss möchte ich allen danken, die zum Gelingen der neuen Auflage beigetragen haben. Erwähnen möchte ich besonders die Herren Dr. Jürgen Graf, Org.-Chem. Institut der Univ. Heidelberg und Dr. Volker Friebolin, Org.-Chem. Institut der Univ. Tübingen, die die Übungsaufgaben und deren Lösungsvorschläge kritisch gelesen haben sowie V. F., der mich beim Abfassen der Abschnitte über den trNOE und die STD-Spektroskopie tatkräftig unterstützte. Mein besonderer Dank gilt auch wieder Herrn Dr. Jack Becconsall,

der viele der hier verwendeten ergänzenden Texte im Rahmen der Vorbereitung zur 5. englischen Auflage kritisch kommentierte, so dass ich dadurch für die deutsche Neuauflage profitierte.

Den Mitarbeitern des Verlags Wiley-VCH, Weinheim, danke ich für die sehr gute Zusammenarbeit.

Heidelberg, im Dezember 2012

Horst Friebolin

Die Nachtigall und die Lerche.

Was soll man zu den Dichtern sagen, die so gern ihren Flug
weit über alle Fassung des größten Teiles ihrer Leser nehmen?

Was sonst, als was die Nachtigall zu der Lerche sagte:

Schwingst du dich, Freundin, nur darum so hoch, um nicht
gehört zu werden?

Gotthold Ephraim Lessing

Vorwort zur 1. Auflage

Dieses Buch ist weder eine überarbeitete noch eine erweiterte Auflage des 1974 von mir herausgegebenen Taschenbuches „NMR-Spektroskopie – Eine Einführung mit Übungsbeispielen“; vielmehr zwangen mich die Entwicklungen bei den Impulsverfahren, der ^{13}C -NMR-Spektroskopie und besonders der zweidimensionalen NMR-Spektroskopie, ein neues Buch zu schreiben. Gleich blieb das Ziel, die physikalischen Grundlagen, die Meßverfahren, die Bedeutung der spektralen Parameter sowie die Analyse und Interpretation von NMR-Spektren möglichst einfach darzustellen. Daher sind die theoretischen Ableitungen auf ein Minimum beschränkt, von den exakten quantenmechanischen Berechnungen werden meistens nur die Ergebnisse angegeben und verwendet.

Für den Anfänger sind vor allem die ersten sechs Kapitel geschrieben. In den Kapiteln 8 und 9 werden die Grundlagen sowie Anwendungsmöglichkeiten der augenblicklich wichtigsten ein- und zweidimensionalen Experimente, die sich hinter Kürzeln wie DEPT, COSY, Relayed H,H- und C,H-COSY, INADEQUATE verbergen, vorgestellt, wobei Auswahl und Darstellung auf meinen in Vorlesungen, Seminaren und Übungen gewonnenen Erfahrungen beruhen. Für diesen Teil setze ich die Kenntnis des Inhalts der Kapitel 1 und 7 voraus, insbesondere muß das Prinzip des Impuls- und Spin-Echo-Experimentes verstanden sein.

Diese neuen Verfahren in nur zwei Kapiteln darzustellen, gelingt nicht ohne Weglassen und Vereinfachen, auch nicht ohne radikalen zeitlichen Schnitt. Um die ohnehin schon schwer verdauliche Kost für den Anfänger nicht noch unverdaulicher zu machen, habe ich mich bei den 2D-Verfahren auf die Amplitudenmodulation der Signale und bei der Darstellung auf die Absolutbeträge beschränkt. Dies ist vor allem im Hinblick auf die Verfahren eine wesentliche Vereinfachung, die gerade die unterschiedlichen Phasenbeziehungen ausnützen. Ich halte dieses Vorgehen jedoch in einer „Einführung“ für vertretbar.

Die nächsten vier Kapitel befassen sich mit speziellen Methoden und Anwendungsmöglichkeiten. Die Auswahl –NOE, DNMR, Verschiebungsreagenzien, synthetische Polymere – ist subjektiv.

Das letzte Kapitel befaßt sich mit Anwendungen in der Biochemie und Medizin, mit der *in vivo*-NMR-Spektroskopie und der Magnetischen Resonanz(MR)-Tomographie. Den Lesern, die sich hauptsächlich für diesen Teil interessieren, beispielsweise Biologen und Mediziner, empfehle ich, zumindest die Grundlagen des Experiments (Kap. 1) und der Relaxation (Kap. 7) durchzuarbeiten.

Viele Probleme werden in dieser Einführung nur angedeutet, doch führen Literaturangaben am Ende der Kapitel die Leser weiter. Insgesamt sind diese Hinweise auf die wichtigsten beschränkt und im allgemeinen auf solche, die Studenten zugänglich sind.

Für viele Substanzen habe ich bewußt ihre Trivialnamen verwendet, beispielsweise Acetylen, Ethylen; die systematischen Namen sind jedoch im Substanzregister angegeben.

Mit wenigen Ausnahmen beschränkt sich das Buch auf die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, weil die überwiegende Zahl der Leser nur mit Spektren dieser beiden Kerne in Berührung kommen wird. Zudem sollte das Einarbeiten in die NMR-Spektroskopie anderer Kerne nach der Lektüre der Grundlagen nicht schwerfallen.

Im Gegensatz zum alten Buch habe ich auf getrennte Übungen verzichtet, dafür werden zahlreiche Beispiele ausführlich im Text erläutert.

Dank

Bei meiner Arbeit für dieses Buch war ich auf die tatkräftige Hilfe vieler angewiesen. An erster Stelle will ich drei Namen nennen: meinen ehemaligen Mitarbeiter Dr. Wolfgang Baumann, Dr. Wolfgang Bermel (Bruker) und Doris Lang. Wolfgang Baumann hat u. a. alle abgebildeten 250- und 300 MHz-NMR-Spektren aufgenommen und in abbildungsgerechte Form gebracht; Wolfgang Bermel hat sein ganzes Können bei der Aufnahme der ein- und zweidimensionalen 400 MHz-NMR-Spektren (Kap. 8 und 9) eingebracht. Beiden danke ich außerdem für die kritische Durchsicht von Teilen des Manuskriptes. Doris Lang hat unermüdlich die vielen Abbildungen, Skizzen und Formeln gezeichnet, korrigiert, beschriftet und zusammengestellt – eine Arbeit, die nur ein Eingeweihter richtig schätzen kann.

Ich danke Dieter Ratzel (Bruker) für die Aufnahmen der MR-Tomogramme (Abbildungen 11, 13 und 14 in Kapitel 14) sowie für viele zusätzliche Informationen. Der Firma Bruker, vor allem Tony Keller, habe ich für vielfältige Unterstützung zu danken, die von umfangreichen und zeitaufwendigen Messungen, über Bildmaterial bis hin zur Textverarbeitung reichte.

Ich danke weiterhin: Dr. Wolfgang Bremser (BASF) für die Spektrenschätzung der Modellverbindung und die kritische Durchsicht des Abschnitts über die rechnerunterstützte Spektrenzuordnung; Dr. Hans-J. Opferkuch (DKFZ HD) für die Aufnahme der 2D-NMR-Spektren von Glutaminsäure (Abbildung 9–19 und 24); Brigitte Faul und Wilfried Haseloff für die Aufnahme von 90 MHz-¹H-NMR-Tiefertemperspektren; Dr. Peter Bischof für die graphische Darstellung der Modellverbindung auf dem Titelblatt; Prof. Reinhard Brossmer für die Überlassung des Neuraminsäurederivats als Testsubstanz; Prof. Klaus Weinges für die Korrektur von Abschnitt 2.4; Prof. Dieter Hellwinkel für die Klärung strittiger Nomenklaturfragen. Meinen Mitarbeitern bin ich für ihre aufbauende Kritik und ihre Anregungen sehr zu Dank verpflichtet. Dr. Gerhard Weißhaar und Doris Lang danke ich zudem für die kritische Durchsicht der Korrekturfahnen. Bei der Reinschrift des ersten Manuskriptes haben Brigitte Rüger und Irmgard Pichler dankenswerter Weise geholfen.

Bei der VCH Verlagsgesellschaft sei vor allem Dr. Eva E. Wille genannt, sie hat mein Manuskript nicht nur für den Druck vorbereitet, sie hat als fachkundige Lektorin den Text kritisch durchgearbeitet. Ihr und Myriam Nothacker, die aus dem Manuskript ein Buch machte, bin ich sehr zu Dank verpflichtet.

Ein spezielles Anliegen ist es mir, Pfarrer Franz Alferi von der katholischen Kirchengemeinde St. Nikolaus in Mannheim zu danken, der mir für meine Arbeit einen Raum in absoluter Abgeschlossenheit zur Verfügung stellte.

Ganz zum Schluß gilt mein Dank meiner Frau und der gesamten Familie, die alle in den vergangenen Jahren wegen dieses Buches vieles „erleiden“ und auf so manches verzichten mußten.

Heidelberg, im April 1988

Horst Friebolin

Abkürzungen und Akronyme

ADP	Adenosindiphosphat
APT	Attached Proton Test
ATP	Adenosintriphosphat
CLA	Complete line-shape analysis (vollständige Linienformanalyse)
COSY	Correlated Spectroscopy
CP	Cross Polarization
CSA	Chiral shift agent (Verschiebungsreagenz) oder Chemical shift Anisotropie
CW	Continuous wave
2D	zweidimensional
DD	Dipol-dipol
DEPT	Distortionless enhancement by polarization transfer
DMSO	Dimethylsulfoxide
DNMR	Dynamische NMR
DPM	Dipivaloylmethan, (2,2,6,6-Tetramethyl-heptandione)
DTPA	Diethylene-triamine-pentaacetic-acid
EXSY	Exchange Spectroscopy
FID	Free induction decay
FOD	Heptafluor-7,7-dimethyl-4,6-octandion
FT	Fourier Transformation
gs	Gradient selected
HETCOR	Heteronuclear correlation
HMBC	Heteronuclear multiple bond correlation
HMQC	Heteronuclear multiple quantum coherence
HSQC	Heteronuclear single quantum coherence
INADEQUATE	Incredible natural abundance double quantum transfer
INEPT	Insensitive nuclei enhanced by polarization transfer
Lm	Lösungsmittel
LSR	Lanthanoiden Shift Reagenz
M	Multiplizität von Signalen
MAS	Magic Angle Spinning
MO	Molecular orbital
MR	Magnetische Resonanz(-Tomographie)
MRI	Magnetic resonance imaging
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NOE	Nuclear Overhauser Effekt (enhancement)
NOESY	Nuclear Overhauser enhancement spectroscopy
NS	Number of Scans (Zahl der Durchgänge)
PCr	Kreatinphosphat

Pfg	Pulsed field gradient
P _i	Anorganisches Phosphat
PMMA	Polymethylmethacrylat
ppm	Parts per million
PRESS	Point Resolved Spectroscopy
RDC	Residual Dipolar Couplings
ROESY	Rotating frame Overhauser Enhancement Spectroscopy
S:N	Signal-to-noise ratio (Verhältnis von Signal- zu Rauschamplitude)
SPI	Selective population inversion
STD	Sättigungs-Transfer-Differenz-NMR
TMS	Tetramethylsilan
TOCSY	Total correlation spectroscopy
trNOE	Transfer NOE
TROSY	Transverse Relaxation Optimized Spectroscopy

Symbole

B_0	statisches Magnetfeld beim NMR-Experiment
B_1, B_2	Hochfrequenzfelder bei den Frequenzen ν_1 und ν_2
B_{eff}	effektiv am Kernort wirkendes Feld
$b_{1/2}$	Halbwertsbreite
C_2	zweizählige Symmetrieachse
χ	magnetische Suszeptibilität
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	^{13}C -Resonanzen werden beobachtet, die Protonen entkoppelt
δ	chemische Verschiebung, bezogen auf einen Standard (z. B. TMS)
E	Energie
ΔE	Energieunterschied zwischen zwei Niveaus
δE	Unschärfe eines Energiezustandes
E_A	Arrhenius-Aktivierungsenergie
E_X	Elektronegativität des Substituenten X
$1+\eta$	Verstärkungsfaktor beim NOE-Experiment
φ, Θ	Phasendifferenz zwischen zwei Vektoren
Φ	Bindungswinkel, Torsionswinkel
F_1, F_2	Frequenzachsen im 2D-NMR-Spektrum
G	Feldgradient
$\Delta G^\ddagger$	freie Aktivierungsenthalpie
γ	magnetogyrisches Verhältnis; $\gamma = \gamma/2\pi$
h	Plancksches Wirkungsquantum; $\hbar = h/2\pi$
$\Delta H^\ddagger$	Aktivierungsenthalpie
I	Drehimpuls- oder Kernspin-Quantenzahl
$\mathbf{I}$	Kernspin-Operator
nJ	Kopplungskonstante über n Bindungen
1K	Zahl der Datenpunkte, der Speicherplätze $1\text{K} = 2^{10} = 1024$
K	Gleichgewichtskonstante
x	Stoffmengenanteil (Molenbruch)
k	Geschwindigkeitskonstante
k_C	Geschwindigkeitskonstante bei der Koaleszenztemperatur T_C
k_B	Boltzmann-Konstante
k_0	Frequenzfaktor
μ	magnetisches Moment
μ_z	Komponente des magnetischen Momentes μ in Feldrichtung z
m	magnetische Quantenzahl
M_0	makroskopische Magnetisierung im Magnetfeld B_0
$M_{x'}, M_{y'}$	transversale Magnetisierung in x' - und y' -Richtung
M_z	longitudinale Magnetisierung in z - oder Feldrichtung

M_X	Magnetisierung für die Kerne X
$M_H^{\alpha}, M_H^{\beta}$	^1H -Magnetisierungsvektoren in einem Zweispinsystem mit den ^{13}C -Kernen im α bzw. β -Zustand
$M_C^{\text{H}\alpha}, M_C^{\text{H}\beta}$	^{13}C -Magnetisierungsvektoren in einem Zweispinsystem mit den Protonen im α - bzw. β -Zustand
N	Gesamtzahl der Kerne
N_α, N_β, N_i	Zahl der Kerne im α bzw. β -Zustand, im Niveau i
ν	Frequenz
ν_L	Larmor-Frequenz
ν_i	Resonanzfrequenz des Kernes i
ν_1	Generatorfrequenz
ν_2	Entkopplerfrequenz
P	Kern- oder Eigendrehimpuls
P_z	Komponenten von P in z -Richtung
Q	elektrisches Quadrupolmoment
R	allgemeine Gaskonstante
r	Atomabstand
σ	Abschirmungskonstante
S_i	Substituenteninkremente zur Abschätzung chemischer Verschiebungen
$\Delta S^\ddagger$	Aktivierungsentropie
τ	Zeit zwischen zwei Impulsen; Impulsintervall
τ_C	Korrelationszeit
τ_1	Lebensdauer eines Kernes in einem Spinzustand bzw. in einer bestimmten magnetischen Umgebung
τ_p	Impulslänge
τ_{null}	Zeit, bei der M_z nach einem 180° -Impuls gerade Null ist
t_1	Variable Zeit bei 2D-Experimenten; wird im allgemeinen inkrementiert
t_2	Zeit der Datenaufnahme, Detektionszeit in 2D-Experimenten
Δ	feste Zeitintervalle bei 2D-Impulsfolgen
T	Tesla
T	absolute Temperatur in K
T_1	Spin-Gitter- oder longitudinale Relaxationszeit
T_2	Spin-Spin- oder transversale Relaxationszeit
T_2^*	gemessene transversale Relaxationszeit
Θ	Impulswinkel
W_0, W_1, W_2	Übergangswahrscheinlichkeiten für Null-, Ein- und Zweiquantenübergänge durch Relaxation

Inhaltsverzeichnis

1	Physikalische Grundlagen der NMR-Spektroskopie	1
1.1	Einführung	1
1.2	Kerndrehimpuls und magnetisches Moment	2
1.3	Kerne im statischen Magnetfeld	4
1.3.1	Richtungsquantelung	4
1.3.2	Energie der Kerne im Magnetfeld	5
1.3.3	Besetzung der Energieniveaus	6
1.3.4	Makroskopische Magnetisierung	7
1.4	Grundlagen des Kernresonanz-Experimentes	7
1.4.1	Resonanzbedingung	7
1.4.2	Messprinzip	9
1.5	Impuls-Verfahren	10
1.5.1	Impuls (Angelsächsisch: pulse)	10
1.5.2	Impulswinkel	10
1.5.3	Relaxation	13
1.5.4	Zeit- und Frequenzdomäne; Fourier Transformation	15
1.5.5	Spektrenakkumulation	17
1.5.6	Impulsspektrometer	19
1.6	Spektrale Parameter im Überblick	23
1.6.1	Chemische Verschiebung	23
1.6.1.1	Abschirmung	23
1.6.1.2	Referenzsubstanz und δ -Skala	25
1.6.2	Spin-Spin-Kopplung	27
1.6.2.1	Indirekte Spin-Spin-Kopplung	27
1.6.2.2	Kopplung mit einem Nachbarkern (AX-Spinsystem)	28
1.6.2.3	Kopplung mit zwei äquivalenten Nachbarkernen (AX ₂ -Spinsystem)	30
1.6.2.4	Kopplung mit mehreren äquivalenten Nachbarkernen (AX _n -Spinsystem)	31
1.6.2.5	Multiplizitätsregeln	31
1.6.2.6	Kopplungen zwischen drei nicht-äquivalenten Kernen (AMX-Spinsystem)	32

1.6.2.7	Kopplungen zwischen äquivalenten Kernen (A _n -Spinsystem)	33
1.6.2.8	Ordnung eines Spektrums	34
1.6.2.9	Kopplungen von Protonen mit anderen Kernen und ¹³ C-Satelliten-Spektren	34
1.6.3	Intensitäten der Resonanzsignale	35
1.6.3.1	¹ H-NMR-Spektroskopie	35
1.6.3.2	¹³ C-NMR-Spektroskopie	36
1.6.4	Zusammenfassung	39
1.7	„Andere“ Kerne	40
1.7.1	Kerne mit Kernspin $I = 1/2$	41
1.7.2	Kerne mit Kernspin $I > 1/2$	41
1.8	Aufgaben	43
1.9	Literatur zu Kapitel 1	44
2	Chemische Verschiebung	45
2.1	Einführung	45
2.1.1	Einfluss der Ladungsdichte auf die Abschirmung	47
2.1.2	Nachbargruppeneffekte	48
2.1.2.1	Magnetische Anisotropie von Nachbargruppen	49
2.1.2.2	Ringstromeffekt	51
2.1.2.3	Elektrischer Feldeffekt	52
2.1.2.4	Intermolekulare Wechselwirkungen – Wasserstoffbrücken und Lösungsmittelleffekte	52
2.1.2.5	Isotopieeffekt	53
2.1.3	Zusammenfassung	54
2.2	¹ H-chemische Verschiebungen organischer Verbindungen	55
2.2.1	Alkane und Cycloalkane	55
2.2.2	Alkene	57
2.2.3	Aromaten	58
2.2.4	Alkine	59
2.2.5	Aldehyde	60
2.2.6	OH, SH, NH	61
2.3	¹³ C-Chemische Verschiebungen organischer Verbindungen	62
2.3.1	Alkane und Cycloalkane	63
2.3.2	Alkene	64
2.3.3	Aromaten	66
2.3.4	Alkine	68
2.3.5	Allene	68
2.3.6	Carbonyl- und Carboxyverbindungen	68
2.3.6.1	Aldehyde und Ketone	69
2.3.6.2	Carbonsäuren und Derivate	70

2.4	Spektrum und Molekülstruktur	72
2.4.1	Äquivalenz, Symmetrie und Chiralität	72
2.4.2	Homotope, enantiotope und diastereotopie Gruppen	74
2.4.3	Zusammenfassung	79
2.5	Chemische Verschiebung „anderer“ Kerne	79
2.6	Aufgaben	84
2.7	Literatur zu Kapitel 2	85
3	Indirekte Spin-Spin-Kopplung	87
3.1	Einführung	87
3.2	H,H-Kopplungskonstanten und chemische Struktur	89
3.2.1	Geminale Kopplungen ($^2J(\text{H,H})$)	89
3.2.1.1	Abhängigkeit vom Bindungswinkel	89
3.2.1.2	Substituenteneffekte	90
3.2.1.3	Abhängigkeit von benachbarten π -Elektronen	90
3.2.2	Vicinale H,H-Kopplungen ($^3J(\text{H,H})$)	91
3.2.2.1	Abhängigkeit vom Torsionswinkel	92
3.2.2.2	Substituenteneffekte	96
3.2.3	H,H-Kopplungen in aromatischen Verbindungen	97
3.2.4	Weitreichende Kopplungen (Fernkopplungen)	98
3.3	C,H-Kopplungskonstanten und chemische Struktur	99
3.3.1	C,H-Kopplungen über eine Bindung ($^1J(\text{C,H})$)	99
3.3.1.1	Abhängigkeit vom s-Anteil	99
3.3.1.2	Substituenteneffekte	99
3.3.2	C,H-Kopplungen über zwei und mehr Bindungen	100
3.3.2.1	Geminale Kopplungen ($^2J(\text{C,H})$: $\text{H}-\text{C}-^{13}\text{C}$)	100
3.3.2.2	Vicinale Kopplungen ($^3J(\text{C,H})$: $\text{H}-\text{C}-\text{C}-^{13}\text{C}$)	100
3.3.2.3	Weitreichende Kopplungen ($^{3+n}J(\text{C,H})$)	101
3.3.3	C,H-Kopplungen in Benzolderivaten	101
3.4	C,C-Kopplungskonstanten und chemische Struktur	102
3.5	Korrelation von C,H- und H,H-Kopplungskonstanten	102
3.6	Kopplungsmechanismen	104
3.6.1	Kern-Elektron-Wechselwirkung	104
3.6.2	H,D-Kopplung	106
3.6.3	Kopplung und Lebensdauer eines Spin-Zustandes	107
3.6.4	Kopplungen durch den Raum	107
3.7	Kopplung „anderer“ Kerne; Heterokopplungen	108
3.8	Aufgaben	110
3.9	Literatur zu Kapitel 3	111
4	Analyse und Berechnung von Spektren	113
4.1	Einführung	113
4.2	Nomenklatur	116
4.2.1	Systematische Kennzeichnung der Spinsysteme	116
4.2.2	Chemische und magnetische Äquivalenz	117

4.3	Zweispinsysteme	118
4.3.1	AX-Spinsystem	118
4.3.2	AB-Spinsystem	121
4.4	Dreispinsysteme	122
4.4.1	AX_2 -, AK_2 -, AB_2 - und A_3 -Spinsysteme	122
4.4.2	AMX- und ABX-Spinsystem	124
4.5	Vierspinsysteme	126
4.5.1	A_2X_2 - und A_2B_2 -Spinsysteme	126
4.5.2	$AA'XX'$ - und $AA'BB'$ -Spinsysteme	126
4.6	Spektren-Simulation und Spektren-Iteration	128
4.7	Analyse von ^{13}C -NMR-Spektren	128
4.8	Aufgaben	129
4.9	Literatur zu Kapitel 4	130
5	Doppelresonanz-Experimente	131
5.1	Einführung	131
5.2	Spin-Entkopplung in der ^1H -NMR-Spektroskopie	132
5.2.1	Vereinfachung von Spektren durch selektive Spin-Entkopplung	132
5.2.2	Unterdrückung des Lösungsmittelsignals	135
5.3	Spin-Entkopplung in der ^{13}C -NMR-Spektroskopie	136
5.3.1	^1H -Breitband(BB)-Entkopplung	136
5.3.2	Gated-Decoupling-Experiment	137
5.3.3	^1H -Off-Resonance-Entkopplung	138
5.3.4	Selektive Entkopplung in der ^{13}C -NMR-Spektroskopie	139
5.4	Aufgaben	140
5.5	Literatur zu Kapitel 5	141
6	Zuordnung der ^1H- und ^{13}C-NMR-Signale	143
6.1	Einführung	143
6.2	^1H -NMR-Spektroskopie	144
6.2.1	Problemstellung	144
6.2.2	Empirische Korrelationen zur Abschätzung chemischer Verschiebungen	145
6.2.2.1	Alkane (Regel von Shoolery)	145
6.2.2.2	Alkene	146
6.2.2.3	Benzolderivate	147
6.2.3	Entkopplungs-Experimente	148
6.2.4	Chemische Veränderung der Substanzen	149
6.2.5	Lösungsmittel- und Temperatureffekte	150
6.2.6	Verschiebungsreagenzien	150
6.2.6.1	Lanthanoiden-Shift-Reagenzien (LSR)	150
6.2.6.2	Chirale Lanthanoiden-Shift-Reagenzien	154
6.3	^{13}C -NMR-Spektroskopie	156
6.3.1	Problemstellung	156

6.3.2	Empirische Korrelationen zur Abschätzung chemischer Verschiebungen	158
6.3.2.1	Alkane	158
6.3.2.2	Alkene	161
6.3.2.3	Benzolderivate	162
6.3.3	Entkopplungsexperimente	163
6.3.4	T_1 -Messungen	163
6.3.5	Chemische Veränderung der Substanzen	163
6.3.6	Lösungsmittel- und Temperatureffekte sowie Verschiebungsreagenzien	164
6.4	Rechnerunterstützte Spektrenzuordnung in der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie	165
6.4.1	Suche nach identischen und ähnlichen Verbindungen	165
6.4.2	Spektrenabschätzung	166
6.5	Aufgaben	168
6.6	Literatur zu Kapitel 6	168
7	Relaxation	171
7.1	Einführung	171
7.2	Spin-Gitter-Relaxation der ^{13}C -Kerne (T_1)	172
7.2.1	Relaxationsmechanismen	172
7.2.2	Experimentelle Bestimmung von T_1 ; Inversion-Recovery-Experiment	174
7.2.3	T_1 und chemische Struktur	178
7.2.3.1	Einfluss der Protonen in CH -, CH_2 - und CH_3 -Gruppen	178
7.2.3.2	Einfluss der Molekülgröße	179
7.2.3.3	Segmentbeweglichkeiten	180
7.2.3.4	Anisotrope molekulare Beweglichkeit	180
7.2.4	Unterdrückung des Wassersignals	180
7.3	Spin-Spin-Relaxation (T_2)	181
7.3.1	Relaxationsmechanismen	181
7.3.2	Experimentelle Bestimmung von T_2 ; Spin-Echo-Experiment	183
7.3.3	Linienbreiten der Resonanzsignale	187
7.4	Aufgaben	189
7.5	Literatur zu Kapitel 7	189
8	Eindimensionale NMR-Experimente mit komplexen Impulsfolgen	191
8.1	Einführung	191
8.2	Grundlegende Experimente mit Impulsen und gepulsten Feldgradienten	192
8.2.1	Einfluss der Impulse auf die longitudinale Magnetisierung (M_z)	193

8.2.2	Einfluss der Impulse auf die transversalen Magnetisierungen (M_x , M_y)	194
8.2.3	Spin-Locking	198
8.2.4	Einfluss von gepulsten Feldgradienten auf die transversalen Magnetisierungen	199
8.3	J -moduliertes Spin-Echo-Experiment	203
8.4	Spin-Echo-Experiment mit gepulsten Feldgradienten	212
8.5	Intensitätsgewinn durch Polarisationstransfer	215
8.5.1	SPI-Experiment	215
8.5.2	INEPT-Experiment	218
8.5.3	Inverses, protonendetektiertes INEPT-Experiment	226
8.6	DEPT-Experiment	231
8.7	Selektives TOCSY-Experiment	236
8.8	Eindimensionales INADEQUATE-Experiment	238
8.9	Aufgaben	242
8.10	Literatur zu Kapitel 8	242
9	Zweidimensionale NMR-Spektroskopie	245
9.1	Einführung	245
9.2	Zweidimensionales NMR-Experiment	246
9.2.1	Präparation, Evolution und Mischung, Detektion	246
9.2.2	Graphische Darstellung	250
9.3	Zweidimensionale J -aufgelöste NMR-Spektroskopie	252
9.3.1	Heteronukleare zweidimensionale J -aufgelöste ^{13}C -NMR-Spektroskopie	252
9.3.2	Homonukleare zweidimensionale J -aufgelöste ^1H -NMR-Spektroskopie	256
9.4	Zweidimensionale korrelierte NMR-Spektroskopie	261
9.4.1	Zweidimensionale heteronuklear (C,H)-korrelierte NMR-Spektroskopie (HETCOR oder C,H-COSY)	262
9.4.2	Zweidimensionale homonuklear (H,H)-korrelierte NMR-Spektroskopie (H,H-COSY; Long-Range COSY)	271
9.4.3	Inverse zweidimensionale heteronukleare (H,C)-korrelierte NMR-Spektroskopie (HSQC; HMQC)	279
9.4.4	(gs-)HMBC-Experiment	285
9.4.5	TOCSY-Experiment	290
9.4.6	Zweidimensionale Austausch-NMR-Spektroskopie: Die Experimente NOESY, ROESY und EXSY	292
9.5	Zweidimensionales INADEQUATE-Experiment	297
9.6	Zusammenfassung der Kapitel 8 und 9	301
9.7	Aufgaben	301
9.8	Literatur zu Kapitel 9	303

10	Kern-Overhauser-Effekt	305
10.1	Einführung	305
10.2	Theoretische Grundlagen	306
10.2.1	Zweispinsystem	306
10.2.2	Verstärkungsfaktor	309
10.2.3	Mehrspinsysteme	310
10.2.4	Von den ein- zu den zweidimensionalen Experimenten NOESY und ROESY	311
10.3	Experimentelle Aspekte	313
10.4	Anwendungen	314
10.5	Aufgaben	319
10.6	Literatur zu Kapitel 10	320
11	Dynamische NMR-Spektroskopie (DNMR)	321
11.1	Einführung	321
11.2	Quantitative Auswertung	325
11.2.1	Vollständige Linienformanalyse	325
11.2.2	Koaleszenztemperatur T_C und Geschwindigkeitskonstante k_C	327
11.2.3	Aktivierungsparameter	329
11.2.3.1	Arrheniussche Aktivierungsenergie E_A	329
11.2.3.2	Freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$	329
11.2.3.3	Fehlerbetrachtung	330
11.2.4	Geschwindigkeitskonstanten für Reaktionen mit Zwischenstufen	331
11.2.5	Intermolekulare Austauschprozesse	332
11.3	Anwendungen	333
11.3.1	Rotation um C,C-Einfachbindungen	333
11.3.1.1	C (sp^3) – (sp^3)-Bindungen	334
11.3.1.2	C (sp^2) – (sp^3)-Bindungen	334
11.3.1.3	C (sp^2) – (sp^2)-Bindungen	334
11.3.2	Rotation um partielle Doppelbindungen	335
11.3.3	Inversion am Stickstoff und Phosphor	336
11.3.4	Ringinversion	337
11.3.5	Valenztautomerie	341
11.3.6	Keto-Enol-Tautomerie	341
11.3.7	Intermolekularer Protonenaustausch	343
11.3.8	Reaktionen und Äquilibrationen	345
11.4	Aufgaben	348
11.5	Literatur zu Kapitel 11	348

12	Synthetische Polymere	351
12.1	Einführung	351
12.2	Taktizität von Polymeren	351
12.3	Polymerisation von Dienen	355
12.4	Copolymere	356
12.5	Festkörper NMR an Polymeren	357
12.6	Aufgaben	360
12.7	Literatur zu Kapitel 12	360
13	NMR-Spektroskopie und Biochemie	363
13.1	Einführung	363
13.2	Aufklärung von Reaktionswegen in der Biochemie	364
13.2.1	Synthesen mit einfach ^{13}C -markierten Vorläufern	364
13.2.1.1	Schwache ^{13}C -Anreicherung	364
13.2.1.2	Starke ^{13}C -Anreicherung	365
13.2.2	Synthesen mit doppelt ^{13}C -markierten Vorläufern	366
13.3	Biomakromoleküle	368
13.3.1	Peptide, Proteine	369
13.3.1.1	Sequenzanalyse	370
13.3.1.2	Dreidimensionale Struktur von Proteinen	372
13.3.2	Polynucleotide	373
13.3.3	Oligo-, Polysaccharide	375
13.4	Sättigungs-Transfer-Differenz-NMR (STD) (Saturation-Transfer-Difference NMR)	378
13.5	Aufgaben	380
13.6	Literatur zu Kapitel 13	380
14	<i>In vivo</i>-NMR-Spektroskopie in Biochemie und Medizin	383
14.1	Einführung	383
14.2	Hochauflösende <i>in vivo</i> -NMR-Spektroskopie	384
14.2.1	Problemstellung	384
14.2.2	^{31}P -NMR-Untersuchungen	385
14.2.3	^1H - und ^{13}C -NMR-Untersuchungen	388
14.3	Magnetische Resonanz-Tomographie	389
14.3.1	Grundlagen, experimentelle Aspekte	390
14.3.2	Anwendungen	396
14.4	Magnetische Resonanz-Spektroskopie, ^1H -MRS	400
14.5	Aufgaben	402
14.6	Literatur zu Kapitel 14	402

Lösungsvorschläge 405

Sachregister 419

1

Physikalische Grundlagen der NMR-Spektroskopie

1.1

Einführung

1946 gelang den beiden Arbeitsgruppen F. Bloch, W. W. Hansen und M. E. Packard sowie E. M. Purcell, H. C. Torrey und R. V. Pound unabhängig voneinander der erste Nachweis von Kernresonanz-Signalen. Für die Entdeckung wurden Bloch und Purcell 1952 gemeinsam mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet. Seither entwickelte sich die NMR-Spektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance) zu einem für Chemiker, Biochemiker, Biologen, Physiker und neuerdings auch für Mediziner unentbehrlichen Werkzeug. In den ersten drei Jahrzehnten waren alle Messverfahren *eindimensional*, das heißt, die Spektren haben eine Frequenzachse, in der zweiten werden Signalintensitäten aufgetragen. In den 70er-Jahren begann dann mit der Entwicklung der *zweidimensionalen* NMR-Experimente eine neue Epoche in der NMR-Spektroskopie. Spektren, die nach diesen Verfahren aufgenommen werden, haben zwei Frequenzachsen; die Intensitäten sind in der dritten Dimension aufgetragen. Inzwischen sind drei- und mehrdimensionale Experimente möglich, doch gehören diese Techniken im Augenblick noch nicht zu den Routinemethoden. Welche Bedeutung der NMR-Spektroskopie in der Chemie beigemessen wird, zeigt die Tatsache, dass die Nobelpreise für Chemie 1991 an R. R. Ernst und 2002 an K. Wüthrich sowie 2003 für Medizin an P. Lauterbur zusammen mit P. Mansfield für ihre bahnbrechenden Untersuchungen über NMR Methoden in Chemie, Biochemie und Medizin verliehen wurden. Wie gerade die in den letzten Jahren entwickelten neuen Messmethoden beweisen, ist die Entwicklung der NMR-Spektroskopie noch längst nicht abgeschlossen.

Dieses Buch will eine Antwort darauf geben, weshalb die NMR-Spektroskopie speziell für den Chemiker zur (vielleicht) wichtigsten spektroskopischen Methode wurde.

Hauptanwendungsgebiet der NMR-Spektroskopie ist die Struktur-
aufklärung von Molekülen. Um die entsprechenden Informationen
zu gewinnen, misst, analysiert und interpretiert man hochaufgelöste
NMR-Spektren, die von niederviskosen Flüssigkeiten aufgenommen
wurden, in manchen Fällen auch von Festkörpern, wobei man für
Festkörpermessungen andere experimentelle Techniken und (im
Allgemeinen) auch andere Geräte verwendet. Wir beschränken
uns jedoch im folgenden fast ausschließlich auf die sogenannte
hochauflösende NMR-Spektroskopie von Flüssigkeiten.

Unser Hauptinteresse gilt vor allem Protonen (^1H) und Kohlen-
stoff-13-Kernen (^{13}C), da deren Resonanzen für die Strukturaufklä-
rung organischer Moleküle am wichtigsten sind. In den folgenden
Kapiteln werden wir jedoch auch Beispielen von NMR-Spektren an-
derer Kerne begegnen, deren NMR-Signale heute ohne Schwierig-
keiten beobachtet werden können.

Zum Verständnis der NMR-Spektroskopie müssen wir zunächst
lernen, wie sich Kerne mit einem Kerndrehimpuls $\mathbf{P}$ und einem
magnetischen Moment $\boldsymbol{\mu}$ in einem statischen Magnetfeld verhalten.
Im Anschluss daran werden wir das grundlegende NMR-Experi-
ment, das Impuls-Verfahren und die spektralen Parameter diskutie-
ren.

1.2

Kerndrehimpuls und magnetisches Moment

Die meisten Kerne haben einen Kern- oder Eigendrehimpuls $\mathbf{P}$. In
der klassischen Vorstellungweise rotiert der kugelförmig angenom-
mene Atomkern um eine Kernachse. Quantenmechanische Rech-
nungen zeigen, dass dieser Drehimpuls wie so viele atomare Größen
gequantelt ist:

$$P = \sqrt{I(I + 1)} \hbar \quad (1-1)$$

Hierbei ist $\hbar$ das Plancksche Wirkungsquantum ($= 6,6256 \cdot 10^{-34}$ Js;
 $\hbar = h/2\pi$) und I die Drehimpuls- oder Kernspinquantenzahl, ver-
einfacht als Kernspin bezeichnet. Der Kernspin kann die Werte
 $I = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, \dots$ bis 6 annehmen (siehe auch Tab. 1-1).
Weder die Werte von I noch von P lassen sich bis jetzt theoretisch
voraussagen.

Mit dem Drehimpuls $\mathbf{P}$ ist ein magnetisches Moment $\boldsymbol{\mu}$ verknüpft.
Beides sind vektorielle Größen, die einander proportional sind:

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{P} \quad (1-2)$$

Tabelle 1-1. Eigenschaften von Kernen, die für die NMR-Spektroskopie wichtig sind.

Kern-Isotop	Spin <i>I</i>	natürliche Häufigkeit ^{a)} [%]	Magnetisches Moment ^{b)} μ_z/μ_N	Elektrisches Quadrupolmoment ^{a)} Q [10^{-30} m^2]	Magnetogyrisches Verhältnis γ^a [$10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$]	NMR-Frequenz ^{a)} [MHz] ($B_0 = 2,3488 \text{ T}$)	Relative Empfindlichkeit ^{c)}
¹ H	1/2	99,9885	2,7928	–	26,7522	100,000	1,00
² H	1	0,0115	0,8574	0,2860	4,1066	15,3506	$9,65 \times 10^{-3}$
³ H ^{d)}	1/2	–	2,9790	–	28,5350	106,6640	1,21
⁶ Li	1	7,59	0,8220	–0,0808	3,9372	14,7161	$8,50 \times 10^{-3}$
¹⁰ B	3	19,9	1,8006	8,459	2,8747	10,7437	$1,99 \times 10^{-2}$
¹¹ B	3/2	80,1	2,6887	4,059	8,5847	32,0840	$1,65 \times 10^{-1}$
¹² C	0	98,9	–	–	–	–	–
¹³ C	1/2	1,07	0,7024	–	6,7283	25,1450	$1,59 \times 10^{-2}$
¹⁴ N	1	99,63	0,4038	2,044	1,9338	7,2263	$1,01 \times 10^{-3}$
¹⁵ N	1/2	0,368	–0,2832	–	–2,7126	10,1368	$1,04 \times 10^{-3}$
¹⁶ O	0	99,96	–	–	–	–	–
¹⁷ O	5/2	0,038	–1,8938	–2,558	–3,6281	13,5565	$2,91 \times 10^{-2}$
¹⁹ F	1/2	100	2,6269	–	25,1815	94,0940	$8,32 \times 10^{-1}$
²³ Na	3/2	100	2,2177	10,4	7,0809	26,4519	$9,27 \times 10^{-2}$
²⁵ Mg	5/2	10,00	–0,8555	19,94	–1,6389	6,1216	$2,68 \times 10^{-3}$
²⁹ Si	1/2	4,68	–0,5553	–	–5,3190	19,8672	$7,86 \times 10^{-3}$
³¹ P	1/2	100	1,1316	–	10,8394	40,4807	$6,65 \times 10^{-2}$
³⁹ K	3/2	93,258	0,3915	5,85	1,2501	4,6664	$5,10 \times 10^{-4}$
⁴³ Ca	7/2	0,135	–1,3176	–4,08	–1,8031	6,7301	$6,43 \times 10^{-3}$
⁵⁷ Fe	1/2	2,119	0,0906	–	0,8681	3,2378	$3,42 \times 10^{-5}$
⁵⁹ Co	7/2	100	4,627	42,0	6,332	23,7271	$2,78 \times 10^{-1}$
¹¹⁹ Sn	1/2	8,59	–1,0473	–	–10,0317	37,2906	$5,27 \times 10^{-2}$
¹³³ Cs	7/2	100	2,5820	–0,343	3,5333	13,1161	$4,84 \times 10^{-2}$
¹⁹⁵ Pt	1/2	33,832	0,6095	–	5,8385	21,4968	$1,04 \times 10^{-2}$

a) Werte aus [1].

b) z-Komponente des magnetischen Kernmomentes in Einheiten des Kernmagnetons μ_N .Werte aus dem Bruker Almanac 2012. $\mu_N = eh/4\pi m_p$, m_p : Masse des Protons = $5,05095 \times 10^{-27} \text{ J T}^{-1}$.c) Die Empfindlichkeit ist bezogen auf ¹H (= 1) bei konstantem Feld und gleicher Kernzahl.

Werte aus dem Bruker Almanac 2012.

d) ³H ist radioaktiv.

γ , die Proportionalitätskonstante, ist für jedes Isotop der verschiedenen Elemente eine charakteristische Konstante und heißt magnetogyrisches oder gyromagnetisches Verhältnis. Von γ hängt die Nachweisempfindlichkeit eines Kernes im NMR-Experiment ab: Kerne mit großem γ werden als empfindlich, solche mit kleinem γ als unempfindlich bezeichnet.

Mit den Gleichungen (1-1) und (1-2) erhält man für das magnetische Moment μ :

$$\mu = \gamma \sqrt{I(I+1)} \hbar \quad (1-3)$$

Kerne mit dem Kernspin $I = 0$ haben folglich kein magnetisches Kernmoment. Für unsere Betrachtungen ist besonders wichtig, dass das Kohlenstoff-Isotop ^{12}C und das Sauerstoff-Isotop ^{16}O zu diesen Kernen gehören – das heißt, die Hauptbausteine organischer Verbindungen sind NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar.

Für die meisten Kerne zeigen Kerndrehimpulsvektor $\mathbf{P}$ und magnetisches Moment μ in die gleiche Richtung, sie sind parallel. In einigen Fällen, beispielsweise bei ^{15}N und ^{29}Si (und auch beim Elektron!), stehen sie jedoch antiparallel. Auf die Folgen dieser Tatsache werden wir in Kapitel 10 eingehen.

1.3

Kerne im statischen Magnetfeld

1.3.1

Richtungsquantelung

Wird ein Kern mit dem Drehimpuls $\mathbf{P}$ und dem magnetischen Moment μ in ein statisches Magnetfeld $\mathbf{B}_0$ gebracht, orientiert sich der Drehimpuls im Raum so, dass seine Komponente in Feldrichtung, P_z , ein ganz- oder halbzahliges Vielfaches von $\hbar$ ist:

$$P_z = m\hbar \quad (1-4)$$

m ist die magnetische Quantenzahl oder Orientierungsquantenzahl und kann folgende Werte annehmen: $m = I, I-1, \dots, -I$.

Wie sich leicht abzählen lässt, gibt es $(2I + 1)$ verschiedene m -Werte und somit entsprechend viele Einstellmöglichkeiten von Drehimpuls und magnetischem Moment im Magnetfeld. Man bezeichnet dieses Verhalten der Kerne im Magnetfeld als *Richtungsquantelung*. Für Protonen und ^{13}C -Kerne mit $I = 1/2$ ergeben sich zwei m -Werte ($+1/2$ und $-1/2$); für Kerne mit $I = 1$, wie bei ^2H und ^{14}N , dagegen drei ($m = +1, 0$ und -1 (Abb. 1-1)).

Mit den Gleichungen (1-2) und (1-4) erhält man die Komponenten des magnetischen Momentes in Feldrichtung z :

$$\mu_z = m\gamma\hbar \quad (1-5)$$

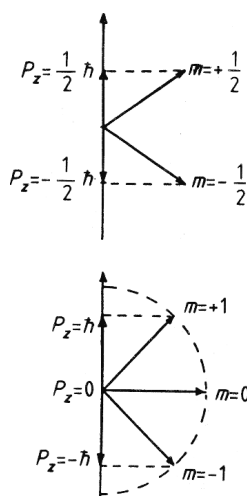


Abbildung 1-1.
Richtungsquantelung des Drehimpulses $\mathbf{P}$ im Magnetfeld für Kerne mit $I = 1/2$ und 1.

In der klassischen Betrachtungsweise präzedieren die Kerndipole um die z-Achse, die der Richtung des Magnetfeldes entspricht – sie benehmen sich wie Kreisel (Abb. 1-2). Die Präzessions- oder Larmorfrequenz ν_L ist hierbei der magnetischen Flussdichte B_0 proportional:

$$\nu_L = \left| \frac{\gamma}{2\pi} \right| B_0 \quad (1-6)$$

Im Unterschied zum klassischen Kreisel sind aber für einen präzedierenden Kerndipol wegen der Richtungsquantelung nur bestimmte Winkel erlaubt. Für das Proton mit $I = 1/2$ beträgt dieser Winkel beispielsweise $54^\circ 44'$.

1.3.2

Energie der Kerne im Magnetfeld

Die Energie eines magnetischen Dipols in einem Magnetfeld der magnetischen Flussdichte B_0 beträgt

$$E = -\mu_z B_0 \quad (1-7)$$

Damit ergeben sich für einen Kern mit $(2I + 1)$ Orientierungsmöglichkeiten auch $(2I + 1)$ Energiezustände, die sogenannten Kern-Zeeman-Niveaus. Aus Gleichung (1-5) folgt:

$$E = -m\gamma\hbar B_0 \quad (1-8)$$

Für das Proton und den ^{13}C -Kern – für beide ist $I = 1/2$ – erhält man im Magnetfeld entsprechend der beiden m -Werte $+1/2$ und $-1/2$ zwei Energiewerte. Ist $m = +1/2$, steht μ_z parallel zur Feldrichtung, wobei dies der energetisch günstigsten Anordnung entspricht; bei $m = -1/2$ steht μ_z dagegen antiparallel. In der Quantenmechanik wird der Zustand $m = +1/2$ durch die hier nicht näher spezifizierte Spinfunktion α beschrieben, der Zustand $m = -1/2$ durch die Spinfunktion β .

Für Kerne mit $I = 1$ wie ^2H und ^{14}N gibt es drei m -Werte ($+1$, 0 und -1) und folglich drei Energieniveaus (Abb. 1-3).

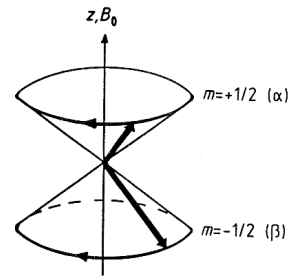


Abbildung 1-2.

Doppelpräzessionskegel für Kerne mit dem Kernspin $I = 1/2$; der halbe Öffnungswinkel des Kegels beträgt $54^\circ 44'$.

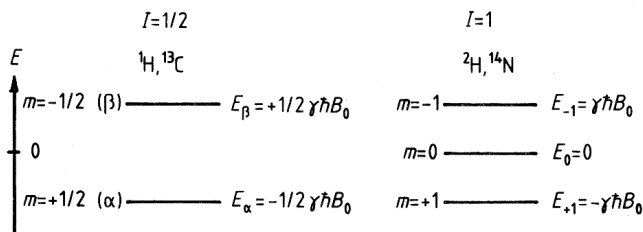


Abbildung 1-3.

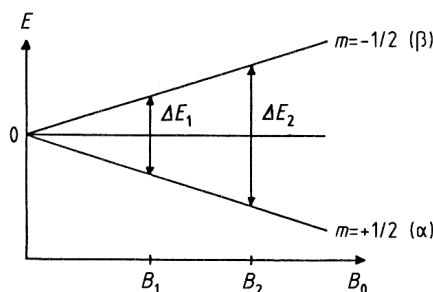
Energieniveauschemata für Kerne mit $I = 1/2$ (links) und mit $I = 1$ (rechts).

Der Energieunterschied zweier benachbarter Energieniveaus beträgt:

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 \quad (1-9)$$

Abbildung 1-4 veranschaulicht am Beispiel von Kernen mit $I = 1/2$, dass ΔE und B_0 einander proportional sind.

Abbildung 1-4.
Energieunterschiede (ΔE) zweier benachbarter Energieniveaus in Abhängigkeit von der magnetischen Flussdichte B_0 .



1.3.3

Besetzung der Energieniveaus

Wie verteilen sich die Kerne in einer makroskopischen Probe (dem NMR-Probenröhrchen) im thermischen Gleichgewicht auf die verschiedenen Energiezustände? Hierüber gibt die Boltzmann-Statistik Auskunft. Für Kerne mit $I = 1/2$ sei N_β die Zahl der Kerne im energiereicheren Niveau, N_α die der Kerne im energieärmeren Niveau, dann ist:

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = e^{-\Delta E/k_B T} \approx 1 - \frac{\Delta E}{k_B T} = 1 - \frac{\gamma \hbar B_0}{k_B T} \quad (1-10)$$

k_B = Boltzmann-Konstante = $1,3805 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

T = absolute Temperatur in K

Da für Protonen – und auch für alle anderen Kerne – der Energieunterschied ΔE sehr klein ist im Vergleich zur mittleren Energie der Wärmebewegung ($k_B T$), sind die meisten Niveaus nahezu gleichbesetzt. Der Überschuss im energieärmeren Niveau liegt nur im Bereich von tausendstel Promille (ppm).

Zahlenbeispiel für Protonen:

- Bei einer magnetischen Flussdichte von $B_0 = 1,41 \text{ T}$ (Messfrequenz 60 MHz) beträgt der Energieunterschied ΔE nach Gleichung (1-9): $\Delta E \approx 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ J mol}^{-1}$ (oder $\approx 0,6 \cdot 10^{-2} \text{ cal mol}^{-1}$). Den für die Berechnung erforderlichen γ -Wert entnehmen wir Tabelle 1-1, oder wir berechnen ihn im Vorgriff auf Abschnitt 1.4.1 nach Gleichung (1-12).