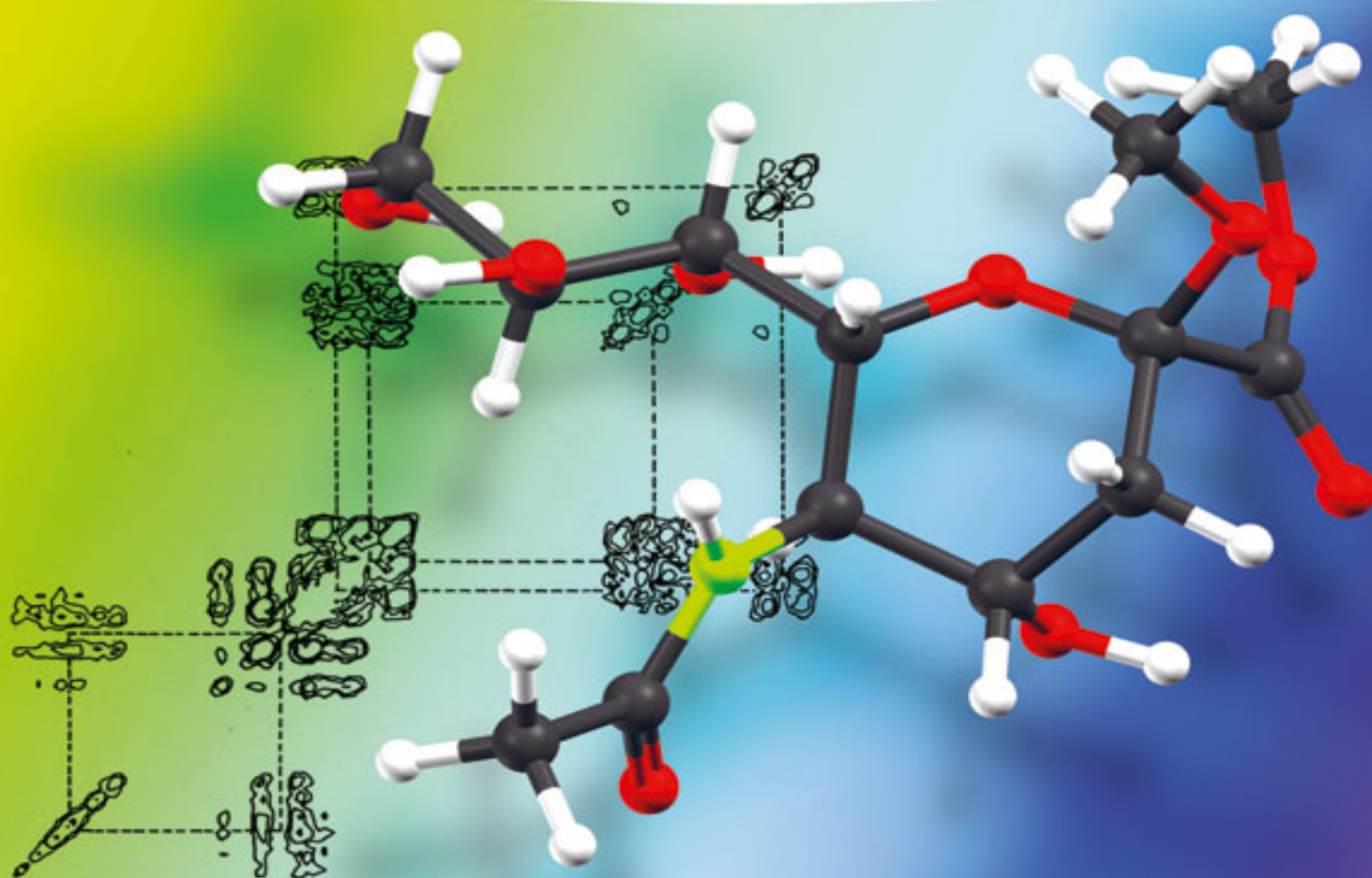


Horst Friebolin

Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie

Eine Einführung

Fünfte, vollständig überarbeitete und aktualisierte Auflage



Inhaltsverzeichnis

[Vorwort zur 5. deutschen Auflage](#)

[Vorwort zur 1. Auflage](#)

[Abkürzungen und Akronyme](#)

[Symbole](#)

[1 Physikalische Grundlagen der NMR-Spektroskopie](#)

[1.1 Einführung](#)

[1.2 Kerndrehimpuls und magnetisches Moment](#)

[1.3 Kerne im statischen Magnetfeld](#)

[1.4 Grundlagen des Kernresonanz-Experimentes](#)

[1.5 Impuls-Verfahren](#)

[1.6 Spektrale Parameter im Überblick](#)

[1.7 „Andere“ Kerne \[5,6\]](#)

[1.8 Aufgaben](#)

[1.9 Literatur zu Kapitel 1](#)

[2 Chemische Verschiebung](#)

[2.1 Einführung](#)

[2.2 \$^1\text{H}\$ -chemische Verschiebungen organischer Verbindungen](#)

[2.3 \$^{13}\text{C}\$ -Chemische Verschiebungen organischer Verbindungen](#)

- [2.4 Spektrum und Molekülstruktur](#)
- [2.5 Chemische Verschiebung „anderer“ Kerne](#)
- [2.6 Aufgaben](#)
- [2.7 Literatur zu Kapitel 2](#)

[3 Indirekte Spin-Spin-Kopplung](#)

- [3.1 Einführung](#)
- [3.2 H,H-Kopplungskonstanten und chemische Struktur](#)
- [3.3 C,H-Kopplungskonstanten und chemische Struktur](#)
- [3.4 C,C-Kopplungskonstanten und chemische Struktur](#)
- [3.5 Korrelation von C,H- und H,H-Kopplungskonstanten](#)
- [3.6 Kopplungsmechanismen](#)
- [3.7 Kopplung „anderer“ Kerne; Heterokopplungen](#)
- [3.8 Aufgaben](#)
- [3.9 Literatur zu Kapitel 3](#)

[4 Analyse und Berechnung von Spektren](#)

- [4.1 Einführung \[1, 2\]](#)
- [4.2 Nomenklatur](#)
- [4.3 Zweispinsysteme](#)
- [4.4 Dreispinsysteme](#)
- [4.5 Vierspinsysteme](#)
- [4.6 Spektren-Simulation und Spektren-Iteration \[4\]](#)
- [4.7 Analyse von \$^{13}\text{C}\$ -NMR-Spektren](#)

[4.8 Aufgaben](#)

[4.9 Literatur zu Kapitel 4](#)

[5 Doppelresonanz-Experimente](#)

[5.1 Einführung](#)

[5.2 Spin-Entkopplung in der \$^1\text{H}\$ -NMR-Spektroskopie](#)

[5.3 Spin-Entkopplung in der \$^{13}\text{C}\$ -NMR-Spektroskopie](#)

[5.4 Aufgaben](#)

[5.5 Literatur zu Kapitel 5](#)

[6 Zuordnung der \$^1\text{H}\$ - und \$^{13}\text{C}\$ -NMR-Signale](#)

[6.1 Einführung](#)

[6.2 \$^1\text{H}\$ -NMR-Spektroskopie](#)

[6.3 \$^{13}\text{C}\$ -NMR-Spektroskopie](#)

[6.4 Rechnerunterstützte Spektrenzuordnung in der \$^1\text{H}\$ - und \$^{13}\text{C}\$ -NMR-Spektroskopie](#)

[6.5 Aufgaben](#)

[6.6 Literatur zu Kapitel 6](#)

[7 Relaxation](#)

[7.1 Einführung](#)

[7.2 Spin-Gitter-Relaxation der \$^{13}\text{C}\$ -Kerne \(\$T_1\$ \)](#)

[7.3 Spin-Spin-Relaxation \(\$T_2\$ \)](#)

[7.4 Aufgaben](#)

[7.5 Literatur zu Kapitel 7](#)

8 Eindimensionale NMR-Experimente mit komplexen Impulsfolgen

8.1 Einführung [1]

8.2 Grundlegende Experimente mit Impulsen und gepulsten Feldgradienten

8.3 J -moduliertes Spin-Echo-Experiment

8.4 Spin-Echo-Experiment mit gepulsten Feldgradienten

8.5 Intensitätsgewinn durch Polarisationstransfer

8.6 DEPT-Experiment [12, 13]

8.7 Selektives TOCSY-Experiment [14–16]

8.8 Eindimensionales INADEQUATE-Experiment [17]

8.9 Aufgaben

8.10 Literatur zu Kapitel 8

9 Zweidimensionale NMR-Spektroskopie

9.1 Einführung

9.2 Zweidimensionales NMR-Experiment

9.3 Zweidimensionale J -aufgelöste NMR-Spektroskopie

9.4 Zweidimensionale korrelierte NMR-Spektroskopie

9.5 Zweidimensionales INADEQUATE-Experiment [21–23]

9.6 Zusammenfassung der Kapitel 8 und 9

9.7 Aufgaben

9.8 Literatur zu Kapitel 9

10 Kern-Overhauser-Effekt

10.1 Einführung

10.2 Theoretische Grundlagen

10.3 Experimentelle Aspekte

10.4 Anwendungen

10.5 Aufgaben

10.6 Literatur zu Kapitel 10

11 Dynamische NMR-Spektroskopie (DNMR)

11.1 Einführung [1-3]

11.2 Quantitative Auswertung

11.3 Anwendungen

11.4 Aufgaben

11.5 Literatur zu Kapitel 11

12 Synthetische Polymere

12.1 Einführung

12.2 Taktizität von Polymeren

12.3 Polymerisation von Dienen

12.4 Copolymere

12.5 Festkörper NMR an Polymeren

12.6 Aufgaben

12.7 Literatur zu Kapitel 12

13 NMR-Spektroskopie und Biochemie

13.1 Einführung

13.2 Aufklärung von Reaktionswegen in der Biochemie

[13.3 Biomakromoleküle](#)

[13.4 Sättigungs-Transfer-Differenz-NMR \(STD\).
\(Saturation-Transfer-Difference NMR\)](#)

[13.5 Aufgaben](#)

[13.6 Literatur zu Kapitel 13](#)

[14 In vivo-NMR-Spektroskopie in Biochemie und Medizin](#)

[14.1 Einführung](#)

[14.2 Hochauflösende *in vivo*-NMR-Spektroskopie](#)

[14.3 Magnetische Resonanz-Tomographie](#)

[14.4 Magnetische Resonanz-Spektroskopie, \$^1\text{H}\$ -
MRS](#)

[14.5 Aufgaben](#)

[14.6 Literatur zu Kapitel 14](#)

[Lösungsvorschläge](#)

[Sachregister](#)

[Substanzregister](#)

***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

Pregosin, Paul S.

NMR in Organometallic Chemistry

2012

ISBN: 978-3-527-33013-3

Berger, Stefan, Braun, Siegmund

**200 and More NMR Experiments
A Practical Course**

2004

ISBN: 978-3-527-31067-8

Berger, S., Sicker, D.

Classics in Spectroscopy

**Isolation and Structure Elucidation of Natural
Products**

2009

ISBN: 978-3-527-32516-0

Jacobsen, Neil E.

NMR Spectroscopy Explained

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

2007

ISBN: 978-0-471-73096-5

Zerbe, O., Jurt, S.

Applied NMR Spectroscopy for Chemists and Life Scientists

ISBN: 978-3-527-32774-4

Levitt, M. H.

Spin Dynamics

Basics of Nuclear Magnetic Resonance

2008

ISBN: 978-0-470-51118-3

Breitmaier, E.

Vom NMR-Spektrum zur Strukturformel 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

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) durcharbeiten.

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 Spektrenabschätzung 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-Tieftemperaturspektren; 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	A denosin d iphosphat
APT	A ttached P roton T est
ATP	A denosin t riphosphat
CLA	C omplete l ine-shape a nalysis (vollständige Linienformanalyse)
COSY	C orrelated S pectroscopy
CP	Cross Polarization
CSA	C hiral s hift a gent (Verschiebungsreagenz) oder C hemical s hift A nisotropie
CW	C ontinuous w ave
2D	zweidimensional
DD	D ipol- d ipol
DEPT	D istortionless e nhancement by p olarization t ransfer
DMSO	D imethyl s ulfo x ide
DNMR	D ynamische N MR
DPM	D ipivaloyl m ethan, (2,2,6,6-Tetramethyl-heptandione)
DTPA	D iethylene- t riamine- p entaacetic- a cid
EXSY	E xchange S pectroscopy
FID	F ree i nduction d ecay
FOD	Hepta f luor-7,7-dimethyl-4,6- o ctan d ion
FT	F ourier T ransformation
gs	G radient s electe d
HETCOR	H eteronuclear c orrelation
HMBC	H eteronuclear m ultiple b ond c orrelation
HMQC	H eteronuclear m ultiple q uantum c oherence
HSQC	H eteronuclear s ingle q uantum c oherence
INADEQUATE	I ncredible n atural a bundance d ouble q uantum t ransfer
INEPT	I nsensitive n uclei e nhanced by p olarization t ransfer
Lm	Lösungsmittel
LSR	L anthanoiden S hift R eagenz
M	Multiplizität von Signalen
MAS	M agic A ngle S pinning
MO	M olecular o rbital

MR	M agnetische R esonanz(-Tomographie)
MRI	M agnetic r esonance i maging
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NOE	N uclear O verhauser E ffekt (enhancement)
NOESY	N uclear O verhauser e nhancement s pectroscopy
NS	N umber of S cans (Zahl der Durchgänge)
PCr	Kreatinphosphat
Pfg	P ulsed f ield g radient
P _i	Anorganisches Phosphat
PMMA	P oly m ethyl m ethacrylat
ppm	P arts p er m illion
PRESS	P oint R esolved S pectroscopy
RDC	Residual Dipolar Couplings
ROESY	R otating frame O verhauser E nhancement S pectroscopy
S:N	S ignal-to- n oise ratio (Verhältnis von Signal- zu Rauschamplitude)
SPI	S elective p opulation i nversion
STD	Sättigungs-Transfer-Differenz-NMR
TMS	T etra m ethyl s ilan
TOCSY	T otal c orrelation s pectroscopy
trNOE	Transfer NOE
TROSY	T ransverse R elaxation O ptimized S pectroscopy

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
$\chi_{^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}}$	magnetische Suszeptibilität ^{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
$\mathbf{M}_0$	makroskopische Magnetisierung im Magnetfeld $\mathbf{B}_0$
$M_{x'}, M_{y'}$	transversale Magnetisierung in x' - und y' -Richtung
M_z	longitudinale Magnetisierung in z - oder Feldrichtung
$\mathbf{M}_X$	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
$M_C^{\alpha}, M_C^{\beta}$	^{13}C -Magnetisierungsvektoren in einem Zweispinsystem mit den Protonen im α - bzw. β -Zustand
N	Gesamtzahl der Kerne
N_α, N_β	Zahl der Kerne im α bzw. β -Zustand, im Niveau i
N_i	
ν	Frequenz
ν_L	Larmor-Frequenz
ν_i	Resonanzfrequenz des Kernes i
ν_1	Generatorfrequenz
ν_2	Entkopplerfrequenz
$\mathbf{P}$	Kern- oder Eigendrehimpuls
P_z	Komponenten von $\mathbf{P}$ 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

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 Strukturaufklärung 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 Kohlenstoff-13-Kernen (^{13}C), da deren Resonanzen für die Strukturaufklärung organischer Moleküle am wichtigsten sind. In den folgenden Kapiteln werden wir jedoch auch Beispielen von NMR-Spektren anderer Kerne begegnen, deren NMR-Signale heute ohne Schwierigkeiten beobachtet werden können.

Zum Verständnis der NMR-Spektroskopie müssen wir zunächst lernen, wie sich Kerne mit einem Kerndrehimpuls **P** und einem magnetischen Moment μ in einem statischen Magnetfeld verhalten. Im Anschluss daran werden wir das grundlegende NMR-Experiment, das Impuls-Verfahren und die spektralen Parameter diskutieren.

1.2 Kerndrehimpuls und magnetisches Moment

Die meisten Kerne haben einen Kern- oder Eigendrehimpuls **P**. In der klassischen Vorstellungsweise rotiert der kugelförmig angenommene Atomkern um eine Kernachse. Quantenmechanische Rechnungen zeigen, dass dieser Drehimpuls wie so viele atomare Größen gequantelt ist:

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

Hierbei ist h das Plancksche Wirkungsquantum ($= 6,6256 \cdot 10^{-34}$ Js; $\hbar = h/2\pi$) und I die Drehimpuls- oder Kernspinquantenzahl, vereinfacht 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 **P** ist ein magnetisches Moment **μ** verknüpft. Beides sind vektorielle Größen, die einander proportional sind:

(1-2)
$$\mu = \gamma P$$

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

Kern-Isotop	Spin 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 ^{d)}
^1H	1/2	99,9885	2,7928	–	26,7522	100,000	1,00
^2H	1	0,0115	0,8574	0,2860	4,1066	15,3506	$9,65 \times 10^{-3}$
$^3\text{H}^{\text{d)}$	1/2	–	2,9790	–	28,5350	106,6640	1,21
^6Li	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 = $5,05095 \times 10^{-27} \text{ kg}$.

^{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 :

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

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 ***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 ***P*** und dem magnetischen Moment m in ein statisches Magnetfeld ***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:

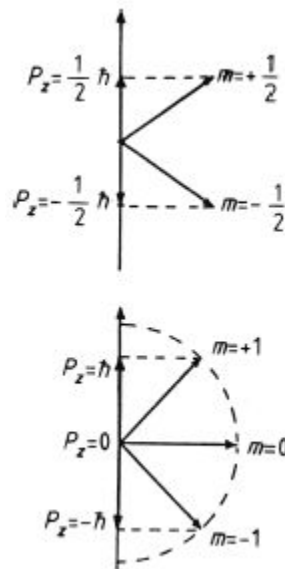
$$(1-4) \quad P_z = m\hbar$$

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](#))).

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



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

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

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 Larmor-Frequenz 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