

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	4
1.3.3	Besetzung der Energieniveaus	5
1.3.4	Makroskopische Magnetisierung	6
1.4	Grundlagen des Kernresonanz-Experimentes	7
1.4.1	Resonanzbedingung	7
1.4.2	CW-Spektrometer	8
1.5	Impuls-Verfahren	10
1.5.1	Impuls (Angelsächsisch: pulse)	10
1.5.2	Klassische Beschreibung des Impuls-Experimentes	11
1.5.2.1	Impulswinkel	11
1.5.2.2	Relaxation	14
1.5.2.3	Zeit- und Frequenzdomäne; Fourier-Transformation	15
1.5.2.4	Spektrenakkumulation	17
1.5.3	Impulsspektrometer	18
1.6	Spektrale Parameter im Überblick	20
1.6.1	Chemische Verschiebung	20
1.6.1.1	Abschirmung	20
1.6.1.2	Referenzsubstanz und δ -Skala	22
1.6.2	Spin-Spin-Kopplung	24
1.6.2.1	Indirekte Spin-Spin-Kopplung	24
1.6.2.2	Kopplung mit einem Nachbarkern (AX-Spinsystem)	25
1.6.2.3	Kopplung mit zwei äquivalenten Nachbarkernen (AX ₂ -Spinsystem)	27
1.6.2.4	Kopplung mit mehreren äquivalenten Nachbarkernen (AX _n -Spinsystem)	28
1.6.2.5	Multiplizitätsregeln	29
1.6.2.6	Kopplungen zwischen drei nicht-äquivalenten Kernen (AMX-Spinsystem)	29
1.6.2.7	Kopplungen zwischen äquivalenten Kernen (A _n -Spinsystem)	31
1.6.2.8	Ordnung eines Spektrums	31

1.6.2.9	Kopplungen von Protonen mit anderen Kernen und ^{13}C-Satelliten-Spektren	32
1.6.3	Intensitäten der Resonanzsignale	32
1.6.3.1	^1H-NMR-Spektroskopie	32
1.6.3.2	^{13}C-NMR-Spektroskopie	33
1.6.4	Zusammenfassung	36
1.7	„Andere“ Kerne	37
1.7.1	Kern mit Kernspin $I = \frac{1}{2}$	38
1.7.2	Kerne mit Kernspin $I > \frac{1}{2}$	38
1.8	Literatur zu Kapitel 1	40

2	Chemische Verschiebung	41
2.1	Einführung	41
2.1.1	Einfluß der Ladungsdichte auf die Abschirmung	42
2.1.2	Nachbargruppeneffekte	44
2.1.2.1	Magnetische Anisotropie von Nachbargruppen	45
2.1.2.2	Ringstromeffekt	47
2.1.2.3	Elektrischer Feldeffekt	48
2.1.2.4	Intermolekulare Wechselwirkungen – Wasserstoffbrücken und Lösungsmittelleffekte	48
2.1.2.5	Isotopieeffekt	49
2.1.3	Zusammenfassung	50
2.2	^1H-Chemische Verschiebungen organischer Verbindungen	51
2.2.1	Alkane und Cycloalkane	51
2.2.2	Alkene	53
2.2.3	Aromaten	54
2.2.4	Alkine	55
2.2.5	Aldehyde	56
2.2.6	OH, SH, NH	57
2.3	^{13}C-Chemische Verschiebungen organischer Verbindungen	58
2.3.1	Alkane und Cycloalkane	59
2.3.2	Alkene	60
2.3.3	Aromaten	62
2.3.4	Alkine	64
2.3.5	Allene	64
2.3.6	Carbonyl- und Carboxyverbindungen	64
2.3.6.1	Aldehyde und Ketone	65
2.3.6.2	Carbonsäuren und Derivate	66
2.4	Spektrum und Molekülstruktur	68
2.4.1	Äquivalenz, Symmetrie und Chiralität	68
2.4.2	Homotope, enantiotope und diastereotope Gruppen	72
2.4.3	Zusammenfassung	75
2.5	Chemische Verschiebung „anderer“ Kerne	76
2.6	Literatur zu Kapitel 2	81

3	Indirekte Spin-Spin-Kopplung	83
3.1	Einführung	83
3.2	H,H-Kopplungskonstanten und chemische Struktur	85
3.2.1	Geminale Kopplungen ($^2J(\text{H},\text{H})$)	85
3.2.1.1	Abhängigkeit vom Bindungswinkel	85
3.2.1.2	Substituenteneffekte	86
3.2.1.3	Abhängigkeit von benachbarten π -Elektronen	86
3.2.2	Vicinale H,H-Kopplungen ($^3J(\text{H},\text{H})$)	87
3.2.2.1	Abhängigkeit vom Torsionswinkel	88
3.2.2.2	Substituenteneffekte	91
3.2.3	H,H-Kopplungen in aromatischen Verbindungen	93
3.2.4	Weitreichende Kopplungen (Fernkopplungen)	94
3.3	C,H-Kopplungskonstanten und chemische Struktur	95
3.3.1	C,H-Kopplungen über eine Bindung ($^1J(\text{C},\text{H})$)	95
3.3.1.1	Abhängigkeit vom s-Anteil	95
3.3.1.2	Substituenteneffekte	95
3.3.2	C,H-Kopplungen über zwei und mehr Bindungen	96
3.3.2.1	Geminale Kopplungen ($^2J(\text{C},\text{H})$: $\text{H}-\text{C}-^{13}\text{C}$)	96
3.3.2.2	Vicinale Kopplungen ($^3J(\text{C},\text{H})$: $\text{H}-\text{C}-\text{C}-^{13}\text{C}$)	97
3.3.2.3	Weitreichende Kopplungen ($^{3+n}J(\text{C},\text{H})$)	97
3.3.3	C,H-Kopplungen in Benzolderivaten	97
3.4	C,C-Kopplungskonstanten und chemische Struktur	98
3.5	Korrelation von C,H- und H,H-Kopplungskonstanten	99
3.6	Kopplungsmechanismen	100
3.6.1	Kern-Elektron-Wechselwirkung	100
3.6.2	H,D-Kopplung	102
3.6.3	Kopplung und Lebensdauer eines Spin-Zustandes	103
3.6.4	Kopplungen durch den Raum	104
3.7	Kopplung „anderer“ Kerne; Heterokopplungen	104
3.8	Literatur zu Kapitel 3	107
4	Analyse und Berechnung von Spektren	109
4.1	Einführung	109
4.2	Nomenklatur	111
4.2.1	Systematische Kennzeichnung der Spinsysteme	111
4.2.2	Chemische und magnetische Äquivalenz	112
4.3	Zweispinsysteme	114
4.3.1	AX-Spinsystem	114
4.3.2	AB-Spinsystem	116
4.4	Dreispinsysteme	117
4.4.1	AX_2 -, AK_2 -, AB_2 - und A_3 -Spinsysteme	117
4.4.2	ABX-Spinsystem	119
4.5	Vierspinsysteme	121

4.5.1	A₂X₂- und A₂B₂-Spinsysteme	121
4.5.2	AA'XX'- und AA'BB'-Spinsysteme	121
4.6	Spektren-Simulation und Spektren-Iteration	122
4.7	Analyse von ¹³C-NMR-Spektren	123
4.8	Literatur zu Kapitel 4	124
5	Doppelresonanz-Experimente	125
5.1	Einführung	125
5.2	Spin-Entkopplung in der ¹H-NMR-Spektroskopie	126
5.2.1	Vereinfachung von Spektren	126
5.2.2	Unterdrückung eines Lösungsmittelsignales	128
5.3	Spin-Entkopplung in der ¹³C-NMR-Spektroskopie	129
5.3.1	¹ H-Breitband-Entkopplung	129
5.3.2	Gated-Decoupling-Experiment	130
5.3.3	¹ H-Off-Resonanz-Entkopplung	132
5.3.4	Selektive Entkopplung	135
5.3.5	¹³ C{ ¹ H}-Entkopplungs-Experimente im Überblick	136
5.4	Literatur zu Kapitel 5	136
6	Zuordnung der ¹H- und ¹³C-NMR-Signale	137
6.1	Einführung	137
6.2	¹H-NMR-Spektroskopie	138
6.2.1	Problemstellung	138
6.2.2	Empirische Korrelationen zur Abschätzung chemischer Verschiebungen	139
6.2.2.1	Alkane (Regel von Shoolery)	139
6.2.2.2	Alkene	140
6.2.2.3	Benzolderivate	141
6.2.3	Entkopplungs-Experimente	143
6.2.4	Lösungsmittel- und Temperatureffekte	143
6.2.5	Chemische Veränderung der Substanzen	144
6.3	¹³C-NMR-Spektroskopie	145
6.3.1	Problemstellung	145
6.3.2	Empirische Korrelationen zur Abschätzung chemischer Verschiebungen	146
6.3.2.1	Alkane	146
6.3.2.2	Alkene	149
6.3.2.3	Benzolderivate	151
6.3.3	Entkopplungs-Experimente	152
6.3.4	T ₁ -Messungen	152
6.3.5	Lösungsmittel- und Temperatureffekte sowie Verschiebungsreagenzien	152
6.3.6	Chemische Veränderung der Substanzen	153
6.4	Rechnerunterstützte Spektrenzuordnung in der ¹³C-NMR-Spektroskopie	154

6.4.1	Suche nach identischen und ähnlichen Verbindungen	154
6.4.2	Spektrenabschätzung	155
6.5	Literatur zu Kapitel 6	157
7	Relaxation	159
7.1	Einführung	159
7.2	Spin-Gitter-Relaxation der ^{13}C-Kerne (T_1) ...	160
7.2.1	Relaxationsmechanismen	160
7.2.2	Experimentelle Bestimmung von T_1	162
7.2.3	T_1 und chemische Struktur	166
7.2.3.1	Einfluß der Protonen in CH-, CH_2- und CH_3-Gruppen	166
7.2.3.2	Einfluß der Molekülgröße	167
7.2.3.3	Segmentbeweglichkeiten	167
7.2.3.4	Anisotrope molekulare Beweglichkeit	168
7.2.4	Unterdrückung des Wassersignals	168
7.3	Spin-Spin-Relaxation (T_2)	169
7.3.1	Relaxationsmechanismen	169
7.3.2	Experimentelle Bestimmung von T_2	172
7.3.3	Linienbreiten der Resonanzsignale	176
7.4	Literatur zu Kapitel 7	177
8	Eindimensionale NMR-Experimente mit komplexen Impulsfolgen	179
8.1	Einführung	179
8.2	Einfache Impuls-Experimente	180
8.2.1	Einfluß der Impulse auf die longitudinale Magnetisierung (M_z)	181
8.2.2	Einfluß der Impulse auf die transversalen Magnetisierungen (M_x, M_y)	182
8.3	J-moduliertes Spin-Echo-Experiment	185
8.4	Intensitätsgewinn durch Polarisationstransfer 194	194
8.4.1	SPI-Experiment	194
8.4.2	INEPT-Experiment	196
8.4.3	Inverses, protonendetektiertes INEPT-Experiment	204
8.5	DEPT-Experiment	209
8.6	Eindimensionales INADEQUATE-Experiment	214
8.7	Literatur zu Kapitel 8	218
9	Zweidimensionale NMR-Spektroskopie 221	221
9.1	Einführung	221
9.2	Zweidimensionales NMR-Experiment	222
9.2.1	Präparation, Evolution und Mischung, Detektion	222
9.2.2	Graphische Darstellung	226

9.3	Zweidimensionale <i>J</i>-aufgelöste NMR-Spektroskopie	227
9.3.1	Heteronukleare zweidimensionale <i>J</i> -aufgelöste ^{13}C -NMR-Spektroskopie	227
9.3.2	Homonukleare zweidimensionale <i>J</i> -aufgelöste ^1H -NMR-Spektroskopie	232
9.4	Zweidimensionale korrelierte NMR-Spektroskopie	237
9.4.1	Zweidimensionale heteronuklear (H,C)-korrelierte NMR-Spektroskopie (H,C-COSY)	237
9.4.2	Zweidimensionale homonuklear (H,H)-korrelierte NMR-Spektroskopie (H,H-COSY)	246
9.4.3	Zweidimensionale Relayed-NMR-Spektroskopie	252
9.4.3.1	$\text{H-Relayed-(H,C)-COSY-Experiment}$	253
9.4.3.2	$\text{H-Relayed-(H,H)-COSY-Experiment}$	256
9.4.4	Zweidimensionale Austausch-NMR-Spektroskopie	259
9.4.5	Inverse zweidimensionale heteronukleare (C,H)-korrelierte NMR-Spektroskopie	260
9.5	Zweidimensionales INADEQUATE-Experiment	264
9.6	Zusammenfassung der Kapitel 8 und 9	268
9.7	Literatur zu Kapitel 9	271
10	Kern-Overhauser-Effekt	273
10.1	Einführung	273
10.2	Theoretische Grundlagen	274
10.2.1	Zweispinsystem	274
10.2.2	Verstärkungsfaktor	277
10.2.3	Mehrspinsysteme	278
10.3	Anwendungen	279
10.4	Experimentelle Aspekte	282
10.5	Literatur zu Kapitel 10	283
11	Dynamische NMR-Spektroskopie (DNMR)	285
11.1	Einführung	285
11.2	Quantitative Auswertung	289
11.2.1	Vollständige Linienformanalyse	289
11.2.2	Koaleszenztemperatur T_C und Geschwindigkeitskonstante k_c	291
11.2.3	Aktivierungsparameter	292
11.2.3.1	Arrheniussche Aktivierungsenergie E_A	292
11.2.3.2	Freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger	293
11.2.3.3	Fehlerbetrachtung	294
11.2.4	Geschwindigkeitskonstanten für Reaktionen mit Zwischenstufen	295
11.2.5	Intermolekulare Austauschprozesse	296

11.3	Anwendungen	297
11.3.1	Rotation um C,C-Einfachbindungen	297
11.3.1.1	C(sp ³)-C(sp ³)-Bindungen	298
11.3.1.2	C(sp ²)-C(sp ³)-Bindungen	298
11.3.1.3	C(sp ²)-C(sp ²)-Bindungen	299
11.3.2	Rotation um partielle Doppelbindungen	299
11.3.3	Inversion am Stickstoff und Phosphor	301
11.3.4	Ringinversion	301
11.3.5	Valenztautomerie	305
11.3.6	Keto-Enol-Tautomerie	305
11.3.7	Intermolekularer Protonenaustausch	306
11.3.8	Reaktionen und Äquilibrierungen	308
11.4	Literatur zu Kapitel 11	311
12	Verschiebungsreagenzien	313
12.1	Lanthanoiden-Shift-Reagenzien (LSR)	313
12.1.1	Grundlagen	313
12.1.2	Anwendungen und Auswertung	315
12.2	Chirale Lanthanoiden-Shift-Reagenzien	318
12.3	Chirale Lösungsmittel	320
12.4	Literatur zu Kapitel 12	323
13	Makromoleküle	325
13.1	Einführung	325
13.2	Synthetische Polymere	326
13.2.1	Taktizität von Polymeren	326
13.2.2	Polymerisation von Dienen	329
13.2.3	Copolymere	330
13.3	Literatur zu Kapitel 13	331
14	NMR-Spektroskopie in Biochemie und Medizin	333
14.1	Einführung	333
14.2	Aufklärung von Reaktionswegen in der Biochemie	334
14.2.1	Synthesen mit einfach ¹³ C-markierten Vorläufern	334
14.2.1.1	Schwache ¹³ C-Anreicherung	334
14.2.1.2	Starke ¹³ C-Anreicherung	336
14.2.2	Synthesen mit doppelt ¹³ C-markierten Vorläufern	337
14.3	Hochauflösende <i>in vivo</i>-NMR-Spektroskopie	339
14.3.1	Problemstellung	339
14.3.2	³¹ P-NMR-Untersuchungen	340
14.3.3	¹ H- und ¹³ C-NMR-Untersuchungen	343
14.4	Magnetische Resonanz-Tomographie	344
14.4.1	Grundlagen, experimentelle Aspekte	344
14.4.2	Anwendungen	347
14.5	Literatur zu Kapitel 14	350

Sachregister 353

Substanzregister 363