

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	^1H -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	^1H -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 ΔG^\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 Äquilibrierungen	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
---------------------	------------