

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 diastereotope 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 ($^2J(\text{C,H})$): H-C- ^{13}C) 100
- 3.3.2.2 Vicinale Kopplungen ($^3J(\text{C,H})$): H-C-C- ^{13}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 ₂ X ₂ - und A ₂ B 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 ¹ H-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	¹ H-Breitband(BB)-Entkopplung	136
5.3.2	Gated-Decoupling-Experiment	137
5.3.3	¹ H-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 ¹³C-NMR-Signale	143
6.1	Einführung	143
6.2	¹ H-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