

FORTSCHRITTE DER PHYSIKALISCHEN CHEMIE

FORTSCHRITTE DER PHYSIKALISCHEN CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON

PROF. DR., DRES H. C. W. JOST, GÖTTINGEN

BAND 7

MAGNETISCHE KERNRESONANZ
UND CHEMISCHE STRUKTUR



DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG

DARMSTADT 1968

MAGNETISCHE KERNRESONANZ UND CHEMISCHE STRUKTUR

VON

PROF. DR. HANS STREHLOW

Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen

2., erweiterte Auflage

Mit 99 Abbildungen
in 131 Einzeldarstellungen und 22 Tabellen



DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG

DARMSTADT 1968

ISBN-13: 978-3-7985-0288-8 e-ISBN-13: 978-3-642-87395-9
DOI: 10.1007/978-3-642-87395-9

Alle Rechte vorbehalten

Kein Teil dieses Buches darf in irgendeiner Form
(durch Photokopie, Mikrofilm, Xerographie oder ein anderes Verfahren)
ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert werden.

Copyright 1968 by Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt

Werk- und Feindruckerei Dr. A. Krebs, Weinheim/Bergstr., Hemsbach/Bergstr. und Bad Homburg v. d. H.

Zweck und Ziel der Sammlung

Die vorliegende Monographienreihe verdankt ihre Entstehung noch einer Anregung H. ULIHS. Sie wird in kleineren, in sich abgeschlossenen Bänden die heutigen Kenntnisse aus verschiedenen Zweigen unseres Faches darstellen. Der in Industrie, Forschung oder Lehre tätige Wissenschaftler kann daraus den neuesten Stand eines Gebietes kennen lernen, der Studierende Ergänzungen über den knappen Rahmen vorhandener Lehrbücher hinaus finden. Auch mag diese Reihe in gewissem Sinne sich zu einem flexiblen Ersatz nicht existierender Handbücher entwickeln.

HERAUSGEBER UND VERLAG

Vorwort zur ersten Auflage

Unter den modernen physikalischen Forschungsmethoden, die für chemische Probleme eingesetzt werden, hat die magnetische Kernresonanz (MKR) sich als ein vielseitig anwendbares Verfahren erwiesen. Strukturfragen der organischen und anorganischen Chemie können – in häufig besonders eindeutiger Weise – aus den Kernresonanzspektren beantwortet werden. Die Lagen von Protonen in Kristallgittern, die aus Röntgeninterferenzen nicht zu erhalten sind, lassen sich mit Hilfe der MKR bestimmen. Geschwindigkeiten sehr schneller chemischer Reaktionen werden aus Linienverbreiterungen ermittelt, und Diffusionskonstanten können in Festkörpern und in Flüssigkeiten mit der magnetischen Kernresonanzmethode gemessen werden. Diese zahlreichen Möglichkeiten sind häufig dem Chemiker nicht hinreichend bekannt geworden, zumal sich die Entwicklung des erst etwa 10 Jahre alten Gebietes mit großer Geschwindigkeit vollzogen hat und noch vollzieht.

Im vorliegenden Buche sollen zunächst in gedrängter Form die physikalischen Grundlagen dargestellt werden, soweit ihr Verständnis für die praktische Anwendung der magnetischen Kernresonanz erforderlich ist. An Hand ausgewählter Beispiele werden dann die Anwendungsmöglichkeiten bei organischen, anorganischen und physikalisch-chemischen Fragestellungen erläutert.

Das Buch wendet sich als eine erste Einführung an in Forschung oder Betrieb stehende Chemiker sowie an Studenten der Chemie. Der Verfasser hofft, diesem Leserkreis eine selbständige Beurteilung der Anwendungsmöglichkeiten der MKR auf Probleme der eigenen Arbeitsrichtung zu ermöglichen. Dieser Zielsetzung entsprechend wird beim Leser nur das an mathematischer Vorbildung vorausgesetzt, was heute auch von einem organischen Chemiker erwartet werden darf. Die wenigen, etwas schwierigeren Gedankengänge werden in gesonderten, durch einen Stern (*) gekennzeichneten Abschnitten erst dann quantitativ behandelt, nachdem zuvor der physikalische Sachverhalt qualitativ verständlich gemacht worden ist. Aber auch die rechnerische Behandlung nimmt Rücksicht auf die im allgemeinen unzureichende mathematische Vorbildung der Chemiker. Weniger wichtige Abschnitte sind durch zwei Sterne (**) gekennzeichnet. Bei einer ersten Lektüre können die gesternten Abschnitte überschlagen werden. Ihre spätere Durcharbeit sei aber empfohlen, um zu einem tieferen Verständnis zu gelangen und um sich den Zugang zu anspruchsvolleren Monographien sowie zur Originalliteratur zu erleichtern.

So mag dieses Büchlein dazu beitragen, daß die magnetische Kernresonanzmethode als ein vielseitiges und oft überraschend einfaches Forschungsinstrument in der chemischen Praxis erkannt und benutzt wird.

Den Herren Priv.-Doz. Dr. G. HERTZ und Priv.-Doz. Dr. B. FRANCK bin ich für die Durchsicht des Manuskriptes und zahlreiche Hinweise zu Dank verpflichtet. Dem Herausgeber der Sammlung und dem Verlag danke ich für verständnisvolle Zusammenarbeit, Frau Dipl.-Phys. M.-L. AHRENS und Herrn Dipl.-Phys. H. SCHNEIDER für Hilfe bei der Abfassung des Manuskriptes und beim Lesen der Korrekturen.

Göttingen, Sommer 1961

HANS STREHLOW

Vorwort zur zweiten Auflage

Die magnetische Kernresonanz (heute etwa gleich häufig als kernmagnetische Resonanz bezeichnet) hat seit Erscheinen der ersten Auflage dieses Buches eine ständig steigende Anwendung in Chemie und Physik erfahren. In der Neuauflage sind die methodischen Entwicklungen seit 1962 berücksichtigt, soweit sie für den experimentell arbeitenden Chemiker wichtig sind. Der Charakter des Buches als eine erste Einführung sollte gewahrt bleiben. Die Anzahl der Anwendungsbeispiele wurde daher nur geringfügig erhöht. Den einzelnen Kapiteln wurden Hinweise auf zusammenfassende, weiterführende Literatur vorangestellt.

Dem Herausgeber und dem Verlag danke ich für gute Zusammenarbeit. Frau Dr. M.-L. AHRENS, Herrn Dr. H. SCHNEIDER und Herrn Dipl.-Phys. J. JEN gebührt mein Dank für das Lesen der Korrekturen, Frau A. ECKOLD für ihre Hilfe bei der Zusammenstellung des Manuskripts.

Göttingen, Sommer 1968

HANS STREHLOW

Inhaltsverzeichnis

Zweck und Ziel der Sammlung	V
Vorwort zur ersten Auflage	VI
Vorwort zur zweiten Auflage	VII
Liste der Symbole	XI
I. Einleitung	1
II. Physikalische Grundlagen	6
II-1 <i>Die physikalischen Eigenschaften der Atomkerne</i>	6
II-2 <i>Das Prinzip der Meßanordnung.</i>	9
II-3 <i>Der Absorptionsvorgang.</i>	10
II-4 <i>Kernrelaxationszeiten und Linienbreiten</i>	13
II-5 <i>Die BLOCHSchen Gleichungen</i>	18
II-5,a *) <i>Die Lösung der BLOCHSchen Gleichungen</i>	18
II-5,b <i>Die Abhängigkeit der Signalintensität von den Kernrelaxationszeiten sowie von der Frequenz und Intensität des eingestrahlten Hochfrequenzfeldes.</i>	22
II-6 <i>Die chemische Verschiebung</i>	26
II-6,a <i>Die chemische Verschiebung von Protonenresonanzen</i>	26
II-6,b <i>Empirische Regeln zur Berechnung chemischer Verschiebungen</i>	29
II-6,c **) <i>Die Suszeptibilitätskorrektur bei Anwendung eines äußeren Standards</i>	32
II-6,d <i>Die chemische Verschiebung anderer Kerne</i>	33
II-6,e <i>Die Theorie der chemischen Verschiebung</i>	35
II-7 <i>Die elektronengekoppelte Spin-Spin-Wechselwirkung</i>	37
II-8 <i>Aufspaltungen höherer Ordnung</i>	44
II-8,a <i>Vorbemerkungen</i>	44
II-8,b *) <i>Die Auswertung von Spektren mit endlichem J/Δ</i>	47
II-8,c *) <i>Die Momentenmethode</i>	53
II-9 **) <i>Quadrupolrelaxation</i>	55
II-10 <i>Experimentelle Technik</i>	57
II-10,a <i>Kernresonanzspektrometer</i>	57
II-10,b <i>Die Messung von chemischen Verschiebungen und Spin-Kopplungskonstanten</i>	63
II-10,c **) <i>Die Messung von Kernrelaxationszeiten</i>	66

III. Chemische Anwendungen	68
<i>III-1 Die Struktur chemischer Verbindungen</i>	68
III-1,a Organische Verbindungen	68
III-1,b Anorganische Verbindungen	77
III-1,c Wasserstoffbrückenbindungen	81
III-1,d Tautomere Gleichgewichte	85
III-1,e Konstellationsisomerie	88
<i>III-2 Elektrolytlösungen</i>	90
<i>III-3 Magnetische Kernresonanz und Reaktionskinetik</i>	95
III-3,a Die Kinetik langsamer chemischer Reaktionen	95
III-3,b Linienbreiten und chemische Reaktion	96
III-3,c*) Die Theorie der Austauschverbreiterung	100
III-3,d Die Kinetik schneller chemischer Reaktionen	102
III-3,e Gehemmte innere Molekülrotation	106
III-3,f**) Die paramagnetische Impulsmethode und das Kernquadrupol- verfahren	109
<i>III-4 Festkörperuntersuchungen mit magnetischer Kernresonanz</i>	112
III-4,a Grundlagen	112
III-4,b Die Bestimmung von Kristallstrukturen	114
III-4,c Molekularbewegungen in Festkörpern	119
<i>III-5 Analytische Anwendungen der magnetischen Kernresonanz</i>	121
IV. Spezielle experimentelle Techniken	123
<i>IV-1 Isotopeneffekte</i>	123
<i>IV-2**) Doppelresonanztechnik</i>	126
<i>IV-3**) Spin-Echo-Technik</i>	131
IV-3,a*) Die Messung der Kernrelaxationszeiten (T_1 und T_2)	131
IV-3,b*) Die Messung von Diffusionskoeffizienten mit der Spin-Echo- Methode	137
IV-3,c*) Die Messung schneller chemischer Reaktionen mit der Spin- Echo-Methode	140
V. Tabellen	143
Literatur	161
Namenverzeichnis	168
Sachverzeichnis	172

*) **) Erklärung siehe Vorwort zur ersten Auflage.

Liste der Symbole

a	Teilchenradius
B	Magnetische Induktion
c	Lichtgeschwindigkeit, Konzentration in Mol/l
D	Diffusionskoeffizient
d	Schichtdicke
E	Energie
E_A	Aktivierungsenergie
e	Elektronenladung
eQ	Quadrupolmoment
F	Windungsfläche der Empfängerspule
f	Füllfaktor der Empfängerspule
G	Gradient des magnetischen Feldes; Komplexe Magnetisierung in der u, v -Ebene
H	Magnetische Feldstärke
\dot{H}	Feldänderung pro Zeiteinheit durch Sägezahnmodulation
H_1	Halbampplitude von H_x
H_2	Intensität des magnetischen Sättigungsfeldes bei der Doppelresonanztechnik
H_x	Magnetische Feldstärke der Senderspule
h	PLANCKsches Wirkungsquantum
I	Kernspinquantenzahl
I_{opt}	Lichtintensität
J	Spin-Koppelungskonstante
K	Gleichgewichtskonstante
k	BOLTZMANN-Konstante
k_i	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
L	Drehmoment
$L_i, L(H)$	Intensität einer Linie
M	Magnetisierung
M_0	Gleichgewichtswert der Magnetisierung in z -Richtung
MKR	Magnetische Kernresonanz
m	Magnetische Quantenzahl
m_p	Protonenmasse
N_i	Besetzungszahlen der Energieniveaus
n	Zahl absorbierender Kerne pro Volumeneinheit
P	Makroskopischer Drehimpuls pro Volumeneinheit
p	Drehimpuls
p_i	Protonenbruch der Protonensorte i
R	Gaskonstante, Rauschspannung

T	Absolute Temperatur
T_1	Spin-Gitter-Relaxationszeit
T_2	Spin-Spin-Relaxationszeit
T_2'	Phasengedächtniszeit
$T_{2\text{eff}}$	Effektive Relaxationszeit T_2 (enthält die Inhomogenität des Magnetfeldes)
t_i	Impulsdauer bei der Spin-Echo-Technik
U	Signalspannung in der Empfängerspule
x	Molenbruch
Z	Ordnungszahl, Windungszahl der Empfängerspule
α	Dissoziationsgrad
γ	Gyromagnetisches Verhältnis
Δ	$= \delta \cdot 10^{-6} \cdot \text{Senderfrequenz} = \text{chemische Verschiebung in Hz}$
ΔH	Inhomogenität des magnetischen Feldes über der Probe; Reaktionsenthalpie
$\Delta \nu_{1/2}$	Linienbreite, Halbwertsbreite in Hz
$\Delta \omega_{1/2}$	Linienbreite, Halbwertsbreite in rd/sec
δ	Chemische Verschiebung
$\delta^{\text{C}_6\text{H}_6}$	Chemische Verschiebung bezogen auf die Resonanzlinie des Benzols
δ_i	Additive Inkremente der chemischen Verschiebung
ε	Dekadischer Extinktionskoeffizient
η	Viskosität
μ	Magnetisches Kernmoment (Maximale Komponente in Feldrichtung)
μ_B	BOHRsches Magneton
μ_K	Kernmagneton
ν	Rotationsfrequenz
$\langle \nu^n \rangle$	n -tes Moment eines Spektrums
ν_0	Resonanzfrequenz
ρ	Dichte
σ	Abschirmkonstante
τ	Mittlere Lebensdauer
τ_c	Korrelationszeit der Molekularbewegungen
τ_p	Meßzeit beim Spin-Echo-Experiment
$\overline{\varphi^2}$	Mittleres Phasenquadrat der Kernmomente
χ_M	Molare magnetische Suszeptibilität
χ_v	Magnetische Volumensuszeptibilität
ω	Kreisfrequenz
ω_0	Resonanzkreisfrequenz, Larmorfrequenz