

FORTSCHRITTE DER PHYSIKALISCHEN CHEMIE

FORTSCHRITTE DER PHYSIKALISCHEN CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON

PROF. DR. W. JOST · GÖTTINGEN

BAND 7

**MAGNETISCHE KERNRESONANZ
UND CHEMISCHE STRUKTUR**



**Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH
1962**

MAGNETISCHE KERNRESONANZ UND CHEMISCHE STRUKTUR

VON

DR. H. STREHLOW

Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen

Mit 94 Abbildungen
in 119 Einzeldarstellungen und 22 Tabellen



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH
1962

Alle Rechte vorbehalten

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

Copyright 1962 by Springer-Verlag Berlin Heidelberg
Ursprünglich erschienen bei Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1962.

ISBN 978-3-662-42914-3

ISBN 978-3-662-43201-3 (eBook)

DOI 10.1007/978-3-662-43201-3

Zweck und Ziel der Sammlung

Die vorliegende Monographienreihe verdankt ihre Entstehung noch einer Anregung H. ULLICHs. 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 kennenlernen, 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

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

H. STREHLOW

Inhaltsverzeichnis

Zweck und Ziel der Sammlung	V
Vorwort	VI
Liste der Symbole	XI
I. Einleitung	1
II. Physikalische Grundlagen	7
<i>II-1 Die physikalischen Eigenschaften der Atomkerne.</i>	<i>7</i>
<i>II-2 Das Prinzip der Meßanordnung</i>	<i>10</i>
<i>II-3 Der Absorptionsvorgang</i>	<i>11</i>
<i>II-4 Kernrelaxationszeiten und Linienbreiten</i>	<i>14</i>
<i>II-5 Die BLOCHSchen Gleichungen</i>	<i>20</i>
II-5,a*) Die Lösung der BLOCHSchen Gleichungen	20
II-5,b) Die Abhängigkeit der Signalintensität von den Kernrelaxationszeiten sowie von der Frequenz und Intensität des eingestrahlten Hochfrequenzfeldes	25
<i>II-6 Die chemische Verschiebung</i>	<i>29</i>
II-6,a) Die chemische Verschiebung von Protonenresonanzen	29
II-6,b) Empirische Regeln zur Berechnung chemischer Verschiebungen	33
II-6,c**) Die Suszeptibilitätskorrektur bei Anwendung eines äußeren Standards	36
II-6,d) Die chemische Verschiebung anderer Kerne	38
II-6,e) Die Theorie der chemischen Verschiebung	40
<i>II-7 Die elektronengekoppelte Spin-Spin-Wechselwirkung</i>	<i>42</i>
<i>II-8 Aufspaltungen höherer Ordnung.</i>	<i>50</i>
II-8,a) Vorbemerkungen	50
II-8,b*) Die Berechnung von Spektren mit endlichem J/Δ	53
II-8,c*) Die Momentenmethode	58
<i>II-9**) Quadrupolrelaxation.</i>	<i>61</i>

<i>II-10 Experimentelle Technik</i>	63
II-10, a Kernresonanzspektrometer	64
II-10, b Die Messung von chemischen Verschiebungen und Spin- Koppelungskonstanten	69
II-10, c**) Die Messung von Kernrelaxationszeiten	73
III. Chemische Anwendungen	74
<i>III-1 Die Struktur chemischer Verbindungen</i>	74
III-1, a Organische Verbindungen	74
1. Die Struktur der Sterculsäure	75
2. Di-tetramethylcyclobutadien	76
3. Diketen	77
4. 3-Libocedroxythymochinon	77
5. Lokalisierung von Doppelbindungen	78
6. Die Unterscheidung zwischen einem Amin oder Imin	79
7. Coenzym Q ₁₀	80
8. Bestimmung der Lage einer Doppelbindung in dem Alkaloid Sedinin aus Sedum acre L	81
III-1, b Anorganische Verbindungen	82
1. Die Struktur des Chlortrifluorids und des Jodpenta- fluorids	82
2. Die Struktur des Nitrylfluorids	83
3. Die Struktur des P ₄ S ₃	83
4. Verbindungen der Formel SO _m F _n	83
5. Die Struktur des Dimethylphosphinborwasserstoffs.	84
6. Das Komplexion (Ti ₂ Cl ₉) ²⁻	85
III-1, c Wasserstoffbrückenbindungen	86
III-1, d Tautomere Gleichgewichte und Konstellationsisomerie	92
<i>III-2 Elektrolytlösungen</i>	96
<i>III-3 Magnetische Kernresonanz und Reaktionskinetik</i>	101
III-3, a Die Kinetik langsamer chemischer Reaktionen.	101
III-3, b Linienbreiten und chemische Reaktion	102
III-3, c*) Die Theorie der Austauschverbreiterung	105
III-3, d Die Kinetik schneller chemischer Reaktionen	108
III-3, e Gehemmte innere Molekülrotation	113
III-3, f**) Die paramagnetische Impulsmethode und das Kern- quadrupolverfahren	116
<i>III-4 Festkörperuntersuchungen mit magnetischer Kernresonanz</i>	119
III-4, a Grundlagen	119
III-4, b Die Bestimmung von Kristallstrukturen	121
III-4, c Molekularbewegungen in Festkörpern	127
<i>III-5 Analytische Anwendungen der magnetischen Kernresonanz</i>	130

IV. Spezielle experimentelle Techniken	132
<i>IV-1 Isotopeneffekte</i>	132
<i>IV-2**) Doppelresonanztechnik</i>	135
<i>IV-3**) Spin-Echo-Technik</i>	137
IV-3,a *) Die Messung der Kernrelaxationszeiten	137
IV-3,b *) Die Messung von Diffusionskoeffizienten mit der Spin-Echo-Methode	143
V. Tabellen	148
Literatur	166
Namenverzeichnis	173
Sachverzeichnis	177

*) **) Erklärung siehe Vorwort.

Liste der Symbole

a	Teilchenradius
B	Magnetische Induktion
c	Lichtgeschwindigkeit
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	BOHRSCHE 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; Meßzeit beim Spin-Echo-Experiment
τ_c	Korrelationszeit der Molekularbewegungen
$\overline{\varphi^2}$	Mittleres Phasenquadrat der Kernmomente
χ_M	Molare magnetische Suszeptibilität
χ_v	Magnetische Volumensuszeptibilität
ω	Kreisfrequenz
ω_0	Resonanzkreisfrequenz, Larmorfrequenz