

Inhalt

1.	Prinzip der Methode	9
1.1.	Resonanzbedingung	9
1.2.	Anforderungen an die Probe	17
1.2.1.	Magnetische Kerne	17
1.2.2.	Substanzmenge	19
1.2.3.	Löslichkeit	19
1.3.	Informationsfluß	20
2.	Chemische Verschiebung	22
2.1.	Empirische Zusammenhänge von chemischer Verschiebung und Molekülstruktur	30
2.1.1.	Allgemeine Klassifizierung	30
2.1.2.	Additivitätsregeln für aliphatische Verbindungen .	31
2.1.3.	Chemische Verschiebungen an Cyclohexanderivaten	33
2.1.4.	Additivitätsregel für meta- und para-disubstituierte Benzolderivate	34
2.1.5.	Additivitätsregel für olefinische Verbindungen .	35
2.2.	Halbtheoretische Zusammenhänge von chemischer Verschiebung und Molekülstruktur	38
2.2.1.	Elektronenverschiebung durch Substituenten . .	38
2.2.2.	Molekulare Magnetfelder durch entfernte Bindungen	39
2.2.3.	Molekulare elektrische Felder durch permanente Dipole	44
2.2.4.	Nichtbindende Wechselwirkung der Elektronen .	45
2.3.	Äußere Einflüsse auf die chemische Verschiebung .	46
2.3.1.	Temperatur	46
2.3.2.	Konzentration	46
2.3.3.	Lösungsmittel	47
2.3.4.	Paramagnetische Verschiebung	50

2.4.	Tabellen der chemischen Verschiebungen von Protonen	52
3.	Indirekte Kernspinkopplung	62
3.1.	Eigenschaften der indirekten Kernspinkopplungskonstante J	70
3.2.	Geminale Kopplungskonstante und Molekülstruktur	71
3.2.1.	Abhängigkeit von der Hybridisierung	71
3.2.2.	Abhängigkeit von der Hyperkonjugation	72
3.2.3.	Abhängigkeit von der Orientierung β -ständiger Substituenten	73
3.2.4.	Abhängigkeit von α -ständigen Heteroatomen	74
3.3.	Vicinale Kopplungskonstante und Molekülstruktur	75
3.3.1.	Vicinale Kopplung über zwei sp^3 -hybridisierte C-Atome	75
3.3.1.1.	Abhängigkeit vom Diederwinkel	75
3.3.1.2.	Abhängigkeit von der Substituentenstellung	77
3.3.2.	Vicinale Kopplung über ein sp^3 -hybridisiertes C-Atom und ein Heteroatom	78
3.3.3.	Vicinale Kopplung über zwei sp^2 -hybridisierte C-Atome	79
3.4.	Weitreichende Kopplungskonstante und Molekülstruktur	80
3.4.1.	Allylkopplung	80
3.4.2.	Kopplung über vier σ -Bindungen	81
3.4.3.	Kopplung über fünf Bindungen	82
3.5.	Tabellen der H-H-Kopplungskonstanten	82
4.	Signalintegrale	88
5.	Analyse der hochaufgelösten NMR-Spektren	90
5.1.	Spektrenbezeichnung	90
5.2.	Gang der exakten Spektrenberechnung	91
5.2.1.	Berechnung der Eigenwerte und Eigenfunktionen	92
5.2.2.	Berechnung der Matrixelemente	96
5.2.3.	Berechnung der Linienintensitäten	98
5.2.4.	Vereinfachung der Rechnung	99
5.2.5.	Berechnung des Zwei-Spin-Systems	101
5.3.	Spektren 1. Ordnung	108

5.3.1.	Bedingungen	108
5.3.2.	Merkmale	109
5.3.3.	Analyse der Spektren 1. Ordnung	110
5.4.	Spektren höherer Ordnung	114
5.4.1.	Merkmale	114
5.4.2.	Direkte Analyse der Spektren höherer Ordnung	114
5.4.2.1.	<i>AB</i> -Spektrum	115
5.4.2.2.	<i>A₂B</i> -Spektrum	116
5.4.2.3.	<i>ABX</i> -Spektrum	118
5.4.3.	Indirekte Analyse der Spektren höherer Ordnung	121
5.5.	Hilfsmittel bei der Spektrenanalyse	122
5.5.1.	Erhöhung der Aufnahmefrequenz	122
5.5.2.	Variation des Lösungsmittels	122
5.5.3.	Isotopensubstitution	123
5.5.4.	Doppelresonanz	123
5.5.4.1.	Spinentkopplung	123
5.5.4.2.	Spin-tickling	126
5.5.4.3.	Kern-Overhauser-Effekt	129
6.	NMR-Spektren dynamischer Erscheinungen	130
6.1.	Einfluß zeitabhängiger Vorgänge auf die chemische Verschiebung	130
6.2.	Einfluß zeitabhängiger Vorgänge auf die Kopplung	137
6.3.	Chemisch induzierte dynamische Kernpolarisation .	141
7.	Magnetische Resonanzspektroskopie anderer Kerne	147
7.1.	¹⁹ F-NMR-Spektroskopie	147
7.2.	³¹ P-NMR-Spektroskopie	153
7.3.	¹³ C-NMR-Spektroskopie	154
7.4.	¹⁴ N-NMR-Spektroskopie	157
7.5.	¹¹ B-NMR-Spektroskopie	159
8.	Experimentelle Technik	161
8.1.	Prinzipieller Aufbau des Gerätes	161
8.2.	Probenvorbereitung	162
8.3.	Kriterien eines Spektrometers	163
8.3.1.	Feldstärke des Magneten	163
8.3.2.	Auflösungsvermögen	164

8.3.3.	Empfindlichkeit	164
8.4.	Zusatzeinrichtungen	165
8.4.1.	Spektrenakkumulator	165
8.4.2.	Fourier-Transformations-Spektroskopie-Impulseinheit	166
8.4.3.	Weiteres Zubehör	166
8.5.	Angabe der Aufnahmebedingungen	168
9.	Literatur	169
10.	Register	172