

# 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 $\beta$ -ständiger Substituenten . . . . .	73
3.2.4.	Abhängigkeit von $\alpha$ -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 $\sigma$ -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.	$AB$ -Spektrum . . . . .	115
5.4.2.2.	$A_2B$ -Spektrum . . . . .	116
5.4.2.3.	$ABX$ -Spektrum . . . . .	118
5.4.3.	Indirekte Analyse der Spektren höherer Ordnung . . . . .	121
5.5.	Hilfsmittel bei der Spektrenanalyse . . . . .	122
5.5.1.	Erhöhung der Aufnahme Frequenz . . . . .	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.	$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie . . . . .	147
7.2.	$^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie . . . . .	153
7.3.	$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie . . . . .	154
7.4.	$^{14}\text{N}$ -NMR-Spektroskopie . . . . .	157
7.5.	$^{11}\text{B}$ -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-Impulsein- heit . . . . .	166
8.4.3.	Weiteres Zubehör . . . . .	166
8.5.	Angabe der Aufnahmebedingungen . . . . .	168
9.	Literatur . . . . .	169
10.	Register . . . . .	172