

INHALTSVERZEICHNIS

Einleitung	1
Kapitel I	
Die physikalischen Grundlagen des Kernresonanz-Experiments ..	7
1. Das quantenmechanische Bild für das isolierte Proton	7
2. Der experimentelle Nachweis der Richtungsquantelung und der Resonanzbedingung	9
3. Das Kernresonanz-Experiment an kompakter Materie und das Prinzip des Kernresonanz-Spektrometers	11
4. Die magnetischen Eigenschaften anderer Kerne	14
Kapitel II	
Die Protonenresonanz-Spektren organischer Moleküle	18
1. Die chemische Verschiebung	18
1.1 Die Maßeinheit der chemischen Verschiebung	21
1.2 Die Integration der Resonanzsignale	24
1.3 Die Strukturabhängigkeit der Resonanzfrequenzen – ein allgemeiner Überblick	26
2. Die Spin,Spin-Kopplung	32
2.1 Allgemeines	32
2.2 Einfache Regeln zur Deutung der Hyperfeinstruktur ...	36
2.3 Die Grenzen für die Gültigkeit der einfachen Auf- spaltregeln	42
2.3.1 Der Begriff der magnetischen Äquivalenz	42
2.3.2 Die Bedeutung des Verhältnisses $J/\nu_0\delta$	45
2.4 Die Strukturabhängigkeit der Spin,Spin-Kopplung – ein allgemeiner Überblick	46
Kapitel III	
Experimentelle Aspekte der NMR-Spektroskopie	51
1. Probenbereitung und Meßzellen	51
2. Innerer und äußerer Standard; Lösungsmittel-Effekte	54
3. Justierung des Spektrometers	57
4. Erhöhung der Empfindlichkeit	63
5. Die Aufnahme von Spektren bei verschiedenen Tempera- turen	64

Kapitel IV

Die Strukturabhängigkeit der chemischen Verschiebung und der Spin,Spin-Kopplung	69
1. Die Ursachen der chemischen Verschiebung der Protonenresonanz	69
1.1 Der Einfluß der Ladungsdichte am Proton	70
1.2 Der Einfluß der Ladungsdichte am benachbarten Kohlenstoff-Atom	70
1.3 Der Einfluß induzierter magnetischer Momente benachbarter Atome und Bindungen	75
1.4 Der Ringstrom-Effekt in cyclisch konjugierten π -Systemen	82
1.5 Die magnetische Anisotropie des Cyclopropanringes ...	91
1.6 Der elektrische Feldeffekt von Gruppendifolen und der van-der-Waals-Effekt	92
1.7 Chemische Verschiebungen durch Wasserstoffbrückenbindungen	94
1.8 Chemische Verschiebungen von Protonen in metallorganischen Verbindungen	96
1.9 Lösungsmittel-Effekte	99
1.10 Empirische Substituentenkonstanten	100
1.10.1 Aliphatische Verbindungen	100
1.10.2 Substituierte Benzole	103
1.10.3 Olefinische Systeme	103
2. Spin,Spin-Kopplung und chemische Struktur	106
2.1 Die geminale Kopplungskonstante (2J)	107
2.1.1 Abhängigkeit von der Hybridisierung am Kohlenstoff	107
2.1.2 Substituenten-Einfluß	107
2.1.3 Ein MO-Modell zur Deutung der Substituenten-Einflüsse	110
2.2 Die vicinale Kopplung (3J)	112
2.2.1 Die Abhängigkeit vom Diederwinkel	113
2.2.2 Abhängigkeit von der Bindungslänge $R_{\mu\nu}$ und den HCC-Valenzwinkeln	115
2.3 Weitreichende Kopplungskonstanten (4J , 5J)	121
2.3.1 Gesättigte Systeme	122
2.3.2 Ungesättigte Systeme	124
2.4 Die direkte Spin,Spin-Wechselwirkung	127
2.5 Tabellen von Spin,Spin-Kopplungskonstanten in organischen Molekülen	129

Kapitel V

Die Analyse hochaufgelöster Kernresonanz-Spektren	133
1. Nomenklatur für Spin-Systeme	133
2. Quantenmechanischer Formalismus	135
2.1 Die Schrödinger-Gleichung	135
3. Der Hamilton-Operator für die hochauflösende Kernresonanz-Spektroskopie	138
4. Die Berechnung einzelner Spin-Systeme	139
4.1 Die Stationärzustände eines einzelnen Kerns	140
4.2 Zwei Kerne ohne Spin, Spin-Wechselwirkung	140
4.3 Zwei Kerne mit Spin, Spin-Wechselwirkung	143
4.3.1 Der A_2 -Fall und die Variations-Rechnung	143
4.3.2 Die Berechnung der relativen Intensitäten	147
4.3.3 Symmetrische und antisymmetrische Wellenfunktionen	149
4.4 Das AB-System	151
4.5 Das AX-System und die Näherung der ersten Ordnung	156
4.6 Allgemeine Regeln zur Behandlung größerer Spin-Systeme	158
5. Die Berechnung der Parameter ν_i und J_{ij} anhand des experimentellen Spektrums	162
5.1 Die direkte Analyse des AB-Systems	163
5.2 Spin-Systeme mit drei Kernen	165
5.2.1 Das AB_2 -(A_2B -) System	165
5.2.2 Der Partikel-Spin	171
5.2.3 Das ABX-System	172
5.3 Spin-Systeme mit vier Kernen	184
5.3.1 Das $AA'XX'$ -System	184
5.3.2 Das $AA'BB'$ -System	197
5.4 Computer-Analyse	199

Kapitel VI

Die Beeinflussung der Protonenresonanz-Spektren durch Molekülsymmetrie und Chiralität	205
1. Spektrentyp und Strukturisomerie	205
2. Einfluß der Chiralität	212
3. Analyse entarteter Spin-Systeme mit Hilfe der ^{13}C -Satelliten und H-D-Substitution	220

VIII Inhalt

Kapitel VII

Die physikalischen Grundlagen des Kernresonanz-Experiments;	
Teil II	225
1. Der Resonanzvorgang für den isolierten Kern	225
2. Der Resonanzvorgang für eine makroskopische Probe	228
3. Relaxationseffekte	232
3.1 Longitudinale Relaxation	232
3.2 Transversale Relaxation	235

Kapitel VIII

Der Einfluß dynamischer Effekte auf das Kernresonanz-	
Spektrum	240
1. Der Austausch von Protonen zwischen Positionen mit ver-	
schiedenen Larmorfrequenzen	240
1.1 Die quantitative Beschreibung des Phänomens	243
1.2 Beziehungen zur Reaktionskinetik	246
1.3 Näherungslösungen und Fehlerquellen	248
1.4 Kompliziertere Austauschphänomene	251
1.5 Die kinetische Verfolgung monomolekularer Reaktio-	
nen erster Ordnung	251
2. Die innere Dynamik organischer Moleküle	253
2.1 Behinderung der inneren Rotation	253
2.1.1 Bindungen mit partiellem Doppelbindungs-	
charakter	253
2.1.2 Substituierte Äthane	256
2.2 Inversion der Konfiguration	257
2.3 Ringinversion	262
2.4 Valenztautomerie	267
2.5 Dynamische Prozesse in metallorganischen Verbin-	
dungen und Carbonium-Ionen	274
3. Intermolekulare Austauschprozesse	282
4. Der Einfluß von ^{14}N -Kernen auf die Protonenresonanz	285

Kapitel IX

Besondere experimentelle Techniken der Kernresonanz-	
Spektroskopie	288
1. Supraleitende Magnete	288
2. Doppelresonanz-Experimente	291
2.1 Spin-Entkopplung	291
2.2 Spin-Tickling und selektive Doppelresonanz	298

2.3	Anwendung von Doppelresonanz-Experimenten zur Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten	304
2.4	Der Overhauser-Effekt	306
2.5	INDOR-Spektroskopie und Torrey-Oszillationen	310
2.6	Heteronukleare Doppelresonanz	314
2.7	Rauschentkopplung	316
3.	Fourier-Transform-Spektroskopie	320
4.	Spin-Echo-Experimente	322
5.	Chemisch induzierte dynamische Kernpolarisation	325
6.	Kernresonanz-Spektroskopie von paramagnetischen Stoffen	327
7.	Kernresonanz-Spektroskopie partiell orientierter Moleküle	332

Kapitel X

Die magnetische Fluor-19- und Kohlenstoff-13-Resonanz	341
1. ¹⁹ F-Resonanzspektroskopie	342
1.1 Chemische Verschiebungen	342
1.2 ¹⁹ F, ¹⁹ F- und ¹ H, ¹⁹ F-Kopplungskonstanten	350
2. ¹³ C-Resonanzspektroskopie	354
2.1 Chemische Verschiebungen	358
2.2 ¹³ C, ¹³ C- und ¹³ C, ¹ H-Kopplungskonstanten	365

Anhang

1. Der „Ringstrom-Effekt“ des Benzolkerns	369
2. Tabellen von Protonenresonanzfrequenzen und H,H-Kopplungskonstanten	370
3. Der Hamilton-Operator [V.3] in Polarkoordinaten	376
4. Vertauschbare Operatoren	377
5. Der Operator F _z	378
6. Eigenfunktionen des AB ₂ -Systems	378
7. Bestimmungs-Gleichungen für die direkte Analyse des AA'BB'-Systems	383
8. Die Blochschen Gleichungen	384
9. Die für den chemischen Austausch modifizierten Blochschen Gleichungen	386
10. Chemische Verschiebungen der ¹³ C-Resonanzen von Lösungsmitteln und Standardsubstanzen	393

11. Das Systeme International (SI) der physikalischen Maßeinheiten (MKSA-System)	394
Bibliographie	397
Lösungen der Aufgaben	406
Sachregister	415