

Anwendungen der magnetischen Kernresonanz in der Chemie

Von H. PRIMAS

Organisch-Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen
Technischen Hochschule

Magnetische Wechselwirkungen der Kerne mit der molekularen Umgebung

Die Frequenz ν der bei einem Kernresonanzexperiment absorbierten bzw. emittierten Strahlung ist durch folgende Relation gegeben:

$$\nu = (\mu/hI) \cdot B_K.$$

wobei μ das magnetische Moment und I der Spin des Kernes ist. B_K ist die am Atomkern wirksame magnetische Feldstärke und setzt sich zusammen aus dem von außen angelegten statistischen Magnetfeld B_0 , einem kleinen, von makroskopischen Suszeptibilitätseffekten herrührenden Korrekturfeld B_S und aus Zusätzen B_{inter} und B_{intra} , die von inter- und intramolekularen Wechselwirkungen stammen.

$$B_K = B_0 + B_S + B_{\text{inter}} + B_{\text{intra}}.$$

Im allgemeinen haben diese Terme folgende Größenordnungen:

$$\begin{array}{ll} B_0 & 5 \dots 15 \text{ kGau\ss} \\ B_S & 0 \dots 10^{-5} B_0 \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} B_{\text{inter}} + B_{\text{intra}} & 0,1 \dots 100 \text{ Gau\ss in Festk\u00f6rpern} \\ & 0,1 \text{ mGau\ss} \dots 0,1 \text{ Gau\ss in Fl\u00fcssigkeiten} \end{array}$$

Der von der makroskopischen Probe herr\u00fchrende Term B_S l\u00e4\u00df sich f\u00fcr Suszeptibilit\u00e4tsmessungen verwerten, ist aber im allgemeinen in der Kernresonanzspektroskopie eher ein unerw\u00fcnschter St\u00f6rfaktor. Er l\u00e4\u00df sich durch geeignete experimentelle Anordnungen eliminieren. Die intermolekularen Wechselwirkungen erlauben oft wertvolle Aufschl\u00fcsse \u00fcber die Struktur von L\u00f6sungen, \u00fcber Assoziationen usw., lassen sich aber durch experimentelle Ma\u00dfnahmen vielfach auf ein unbedeutendes bzw. einkalkulierbares Ma\u00df reduzieren. Im folgenden sei lediglich auf die viel wichtigeren intramolekularen Wechselwirkungen n\u00e4her eingegangen.

\u00dcber die Struktur der intramolekularen Wechselwirkungen gibt uns die Quantenmechanik ersch\u00f6pfende Auskunft und erlaubt uns, in einfachen F\u00e4llen die Probleme auch explizite zu l\u00f6sen. Es ist nun durchaus nicht so, da\u00df der Chemiker, der die Kernresonanz auf chemische Probleme anwenden m\u00f6chte, die quantenmechanische Behandlung beherrschen m\u00fcsste. Einige einfache,

leicht anzuwendende *Resultate* der quantenmechanischen Berechnungen bilden zusammen mit dem heute schon sehr umfangreich vorliegenden *empirischen* Material das Werkzeug, mit dem auch der mathematisch nicht geschulte Chemiker Kernresonanzspektren auswerten kann. Es sei daher im folgenden die mathematische Formulierung der Wechselwirkung nur ganz oberfl\u00e4chlich gestreift. Die f\u00fcr chemische Anwendungen wichtigsten Wechselwirkungen sind die Zeeman-Wechselwirkung H_Z , die Dipol-Dipol-Wechselwirkung H_{DD} und die Spin-Spin-Wechselwirkung H_{SS} , deren Summe den Wechselwirkungs-Hamiltonoperator ergibt. Die *Zeeman-Wechselwirkung* H_Z beschreibt die Wechselwirkung des magnetischen Dipols des Atomkerns mit dem statischen Magnetfeld B

$$H_Z = (h/2\pi) \sum_j \gamma_j (\mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_j) \cdot \mathbf{I}_j.$$

h ist die Plancksche Konstante, γ_j das gyromagnetische Verh\u00e4ltnis des j -ten Kernes, \mathbf{I}_j der Spinoperator des j -ten Kernes. Das von au\u00dfen angelegte statische Magnetfeld \mathbf{B}_0 wird durch die Elektronenh\u00fclle der Molekel etwas ge\u00e4ndert, und am j -ten Kerne entsteht dadurch ein kleines Zusatzfeld \mathbf{B}_j . Im allgemeinen (falls die Molekel z. B. keine Symmetrie besitzt) ist die Abschirmung des von au\u00dfen angelegten Magnetfeldes \mathbf{B}_0 durch die Elektronen f\u00fcr jeden Atomkern einer Molekel etwas verschieden, so da\u00df wir jedem Kern ein bestimmtes \mathbf{B}_j zurechnen m\u00fcssen. Die Theorie ergibt, da\u00df die Zusatzfelder \mathbf{B}_j proportional zu dem \u00e4u\u00dferen Magnetfeld \mathbf{B}_0 sind. Die Gr\u00f6\u00dfe $\mathbf{B}_j/\mathbf{B}_0$ bezeichnet man als *Chemical Shift* j ; sie ist von der Gr\u00f6\u00dfenordnung 10^{-4} bis 10^{-6} . Der Effekt des Chemical Shifts besteht darin, da\u00df die Lage der Kernresonanzlinie im Spektrum um die Gr\u00f6\u00dfe \mathbf{B}_j verschoben erscheint. Der Chemical Shift h\u00e4ngt in komplizierter Weise von den Elektroneneigenfunktionen ab. Seine quantenmechanische Berechnung ist (au\u00dfer f\u00fcr die aller-einfachsten Molek\u00fclen) zu schwierig, um theoretisch zuverl\u00e4ssige Werte zu erhalten. Dagegen sind *empirisch* viele Gesetzm\u00e4\u00dfigkeiten f\u00fcr den Chemical Shift bekannt; so besteht z. B. eine sehr gute Korrelation zwischen dem Chemical Shift und der strukturellen Gruppe, in welcher sich der betreffende Kern befindet (vgl. Abb. 1). F\u00fcr den Chemical Shift verschiedener Kerne in verschiedenen

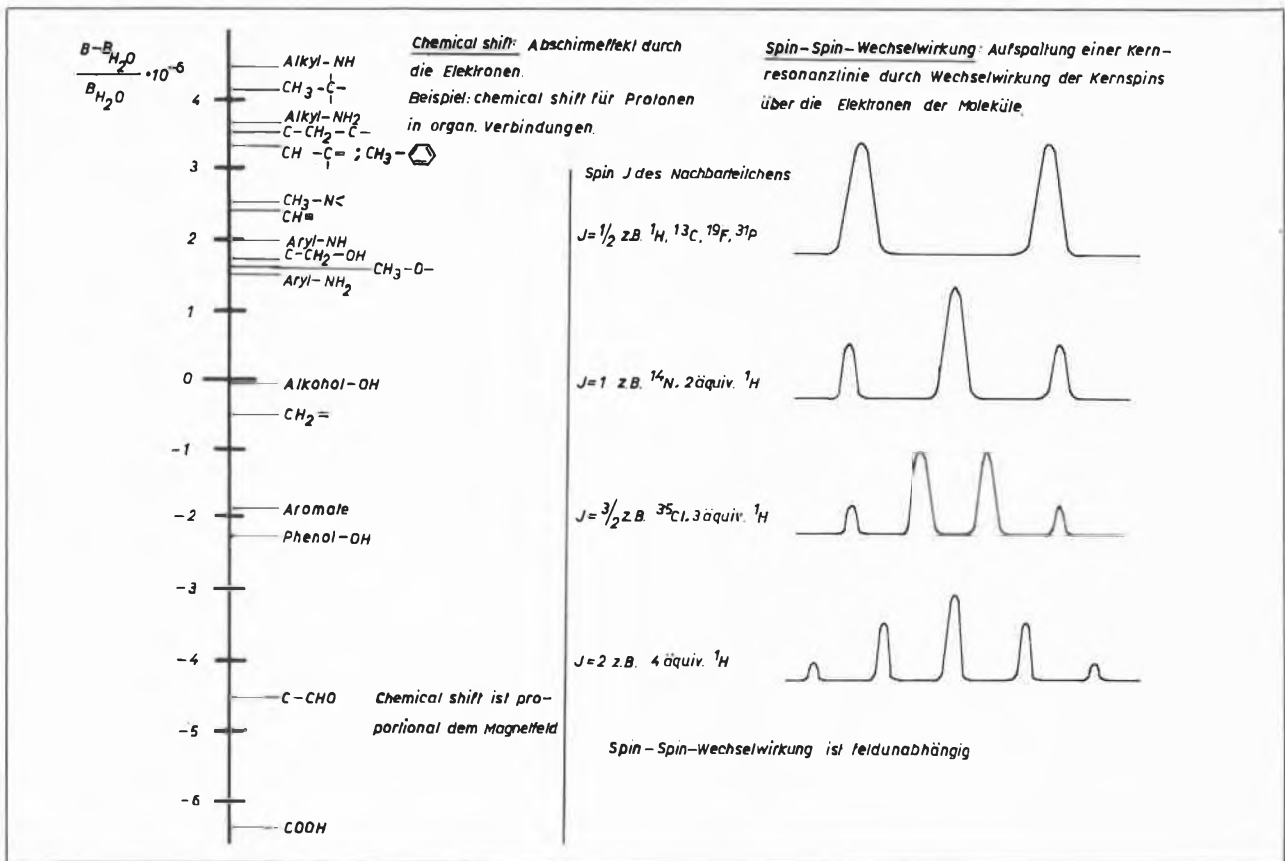


Abb. 1. Chemical Shift und Spin-Spin-Wechselwirkung

Verbindungen bzw. strukturellen Gruppen sind ausführliche Tabellen vorhanden¹.

Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung H_{DD} beschreibt die direkte magnetische Wechselwirkung der magnetischen Dipole der Atomkerne. In einem starren Kristallgitter ist sie gegeben durch

$$H_{DD} = \sum_{j < k} \{ (m_j m_k) - 3(m_j r_{jk}) \cdot (m_k r_{jk}) \} r_{jk}^{-3}.$$

¹ ¹H: H. S. GUTOWSKY und C. J. HOFFMANN, *J. Chem. Physics* 19 (1951) 1259, 20 (1952) 200. L. H. MEYER, A. SAIKA und H. S. GUTOWSKY, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 4567. B. P. DAILEY und J. N. SHOOLERY, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 3977. P. L. CORIO und B. P. DAILEY, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 3043.

¹⁴N: B. E. HOLDER und M. P. KLEIN, *J. Chem. Physics* 23 (1955) 1956.

¹⁷O: H. F. WEAVER, B. M. TOLBERT und R. C. LAFORCE, *J. Chem. Physics* 23 (1955) 1956.

¹³C: P. C. LAUTERBUR, *J. Chem. Physics* 26 (1957) 217. C. H. HOLM, *J. Chem. Physics* 26 (1957) 707.

³¹P: J. R. VAN WAZER, C. F. CALLIS, J. N. SHOOLERY und R. C. JONES, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 5715. P. MÜLLER, P. C. LAUTERBUR und J. GOLDENSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 3557.

Anmerkung bei der Korrektur: In der Zwischenzeit sind weitere wertvolle und ausführliche Tabellen erschienen: 1. N. F. CHAMBERLAIN et al., *A Catalogue of the NMR Spectra of Hydrocarbons and Their Derivatives*, Humbel Oil and Refining Comp. (Baytown, Texas). 2. A. A. BOTHNER-BY, C. NAAR-COLIN und B. L. SHAPIRO, *NMR Spectra and Structure Correlation*, Vol. II. 3. G. V. D. TIERS, *Characteristic NMR Shielding Values for Organic Structures*, Minnesota Mining and Manufacturing Co. (Minnesota, USA) und *J. Amer. Chem. Soc.*, im Druck. Weiter wird das «American Petroleum Institute» NMR-Spektren durch sein «Research Project 44» publizieren.

Dabei ist m_j das magnetische Moment des j -ten Kernes und r_{jk} der Abstand zwischen dem j -ten und dem k -ten Kern. Diese Wechselwirkung bewirkt eine starke Aufspaltung und Verbreiterung der Kernresonanzlinien. Im allgemeinen überlappen sich diese einzelnen Linien so stark, daß nur eine einzige breite Linie mit einer komplizierten Enveloppe entsteht. Die exakte theoretische Berechnung dieser Enveloppe ist meist sehr schwierig, dagegen konnte VAN VLECK² das exakte zweite Moment dieser Enveloppe berechnen. (Das zweite Moment ist im wesentlichen die Linienbreite der Enveloppe und kann leicht aus dem empirisch beobachteten Spektrum ermittelt werden.) Für einen Einkristall mit starrem Kristallgitter ist nach VAN VLECK das zweite Moment gegeben durch:

$$(3/2) I(I+1) N^{-1} \gamma^2 (h/2\pi)^2 \sum_{j < k} \sum_k (3 \cos^2 \Theta_{jk} - 1)^2 r_{jk}^{-6} + (1/3) N^{-1} (h/2\pi)^2 \sum_j \sum_f I_f (I_f + 1) \gamma_f^2 (3 \cos^2 \Theta_{jf} - 1) r_{jf}^{-6},$$

wobei Θ_{jk} Richtungswinkel zwischen den Kernen sind. Diese Relation ist für ein gegebenes Kristallgitter leicht auszuwerten und ergibt Linienbreiten in der Größenordnung 1 bis 100 Gauß. Da die Kernabstände in diese Beziehung mit der sechsten Potenz eingehen, können

² J. H. VAN VLECK, *Physic. Rev.* 74 (1948) 1168.

damit sehr exakte Kernabstände ermittelt werden. Falls das Kristallgitter nicht starr ist, sondern innere Beweglichkeiten (z. B. innere Rotationen) möglich sind, wird die Linienbreite kleiner als die nach der obigen Formel berechnete. Dies rührt daher, daß der Mittelwert über alle Raumrichtungen von $3 \cos^2 \Theta_{jk} - 1$ verschwindet. Die dabei nötige kritische Frequenz ist von der Größenordnung $m^2/r^3h \approx 10 \dots 100$ kHz. Diese Verkleinerung der Linienbreite durch innere Beweglichkeiten kann für verschiedene Modelle berechnet werden und bildet heute eines der wichtigsten Hilfsmittel zur Untersuchung von inneren Rotationen in Festkörpern. In Flüssigkeiten ist diese Linienverschmälerung durch die Brownsche Bewegung praktisch vollständig, so daß die Dipol-Dipol-Wechselwirkung in Flüssigkeiten und Gasen vernachlässigt werden kann. Dies ist der Grund, warum in Flüssigkeiten oft Linienbreiten von weniger als 0,1 mGauß beobachtet werden (relative Linienbreite von der Größenordnung 10^{-8} oder kleiner). Dies gilt allerdings nur für dünnflüssige Substanzen (z. B. Wasser) und Lösungen; in zähflüssigeren Substanzen (wie z. B. Glycerin) ist die Mittelung nicht so vollständig und dementsprechend ist auch die Linienbreite etwas höher (Größenordnung bis 10 mGauß).

Die *Spin-Spin-Wechselwirkung* H_{SS} ist eine indirekte Kopplung der magnetischen Kerndipole durch Vermittlung der Bindungselektronen. Im Gegensatz zu der direkten Dipol-Dipol-Wechselwirkung H_{DD} ist die Spin-Spin-Wechselwirkung rotationsinvariant und bleibt damit auch in Flüssigkeiten und Gasen wirksam. H_{SS} ist gegeben durch

$$H_{SS} = \sum_{j < k} J_{jk} (I_j I_k).$$

Tab. 1. Wechselwirkungen und einige Anwendungen der Kerninduktionsspektrometrie

Art der Wechselwirkung		
<p><i>Spin-Spin-Wechselwirkung und Chemical Shift</i></p> <p>Flüssigkeiten, Gase, Lösungen hochauflösende Spektrometer, Auflösung bis $1 \cdot 10^{-8}$</p> <p><i>Beispiele:</i></p> <p>Strukturaufklärung (insbesondere bei organischen Verbindungen) Korrelation mit der Elektronenstruktur der Moleküle Untersuchung von H-Brücken Reaktionskinetik schneller Reaktionen Untersuchung der Struktur konzentrierter Elektrolyte Analytische Anwendungen (z. B. von Erdölprodukten, P-Verbindungen)</p>	<p><i>Dipol-Dipol-Wechselwirkung und Chemical Shift</i></p> <p>Festkörper Auflösung von 10^{-6} ist hinreichend</p> <p><i>Beispiele:</i></p> <p>Kristallstruktur-Analyse (Lage der Protonen, exakte Atomabstände) Innere Rotation in Kristallen Wasserbestimmung in biologischen Materialien H-Brücken in physiologisch wichtigen Verbindungen Kristallinitätsgrad in Polymeren Ferro- und Antiferromagnetismus Supraleiter</p>	<p><i>Relaxation</i></p> <p>Festkörper, Flüssigkeiten, Lösungen Gase Messung der Relaxationszeiten</p> <p><i>Beispiele:</i></p> <p>Messung der Viskosität (z. B. in tixotropen Substanzen) Relaxation durch die Leitungselektronen in Metallen Untersuchung von paramagnetischen Verunreinigungen (Halbleiter) paramagnetische Katalyse und Oberflächeneffekte Reaktionskinetische Studien Selbstdiffusion Overhauser-Effekt</p>

J_{jk} sind die Wechselwirkungskonstanten und komplizierte Funktionen der Elektroneneigenfunktionen. Aus mathematischen Gründen ist eine theoretische Berechnung der J_{jk} sehr schwierig und kann zurzeit für kompliziertere Moleküle kaum zuverlässig durchgeführt werden. Immerhin sind durch Kombination von Theorie und empirischem Material viele Gesetzmäßigkeiten der J bekannt (vgl. Abb. 1). Die komplizierte Art der J -Wechselwirkung (Umweg der Kerndipolkopplung über die Dipole der Elektronen) bewirkt, daß die Spin-Spin-Wechselwirkung immer sehr klein ist. Die J sind z. B. für Protonen von der Größenordnung von 10 mGauß bis kleiner als 0,1 mGauß, so daß zur Untersuchung dieser Wechselwirkung sehr hochauflösende Spektroskope zur Verfügung stehen müssen. Für Protonen ist empirisch bekannt, daß sich die Spin-Spin-Kopplung im allgemeinen *höchstens über drei chemische Bindungen erstreckt*, so daß die Spin-Spin-Kopplung zwischen Atomen mit einem Abstand von mehr als drei Bindungen vernachlässigt werden kann. Die Spin-Spin-Kopplung bewirkt ein *Aufspalten* einer Kernresonanzlinie eines bestimmten Kernes durch die Kerne in unmittelbarer Nachbarschaft. Die Quantenmechanik ergibt *in erster Näherung* das folgende einfache Resultat:

1. Befindet sich in der Nachbarschaft eines Kernes, deren Kernresonanz man beobachtet, ein nichtäquivalenter Kern mit dem Spin I , so spaltet die Kernresonanzlinie in ein Multiplett von $2I + 1$ Linien auf. In erster Näherung verhält sich ein Satz äquivalenter Kerne mit dem Gesamtspin I so wie ein einzelner Kern mit dem Spin I (vgl. Abb. 1), jedoch sind dann die Intensitäten ungefähr den entsprechenden Binomialkoeffizienten proportional.

2. Besteht eine Molekel aus lauter äquivalenten Teilchen, so beobachtet man nur eine einzige Kernresonanzlinie (exakt richtig).

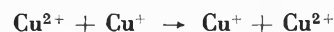
Weiter unten werden wir einige Beispiele geben, bei denen diese einfache Regel genügend gut ist und wichtige Informationen über die Molekel geben kann. Bei den heute zur Verfügung stehenden Spektrographen höchster Auflösung ist diese Approximation nicht immer hinreichend, doch sind verschiedene Methoden bekannt bzw. in Entwicklung, die auch eine bequeme Analyse komplizierter Spektren erlauben, auf die aber hier nicht weiter eingegangen werden kann.

Eine weitere, auch für chemische Anwendungen wichtige Wechselwirkung sei hier nur am Rande erwähnt: die dissipative Wechselwirkung eines Kernes mit der Umgebung, die zu den *Relaxationseffekten* führt. Befindet sich ein magnetischer Dipol in antiparalleler Stellung in einem Magnetfeld, so kann er nur durch Wechselwirkung mit einem rasch oszillierenden magnetischen Feld (Frequenz in der Größenordnung der Zeeman-Frequenz) in die energieärmere Parallelstellung zum äußeren Magnetfeld gelangen (die Wahrscheinlichkeit für die spontane Emission eines Strahlungsquantum ist vernachlässigbar klein). Wechselwirkungen, die zu solchen Übergängen Anlaß geben, heißen *Relaxationswechselwirkungen*. Durch Messung der Relaxationszeit (mittlere Lebensdauer eines magnetisch orientierten Kernes) können auch für den Chemiker wichtige Informationen erhalten werden. Wegen des hohen magnetischen Moments des Elektrons geben paramagnetische Substanzen Anlaß zu einem hochwirksamen Relaxationsmechanismus. Dies ist z.B. für die Untersuchung der paramagnetischen Katalyse, von paramagnetischen Verunreinigungen in Halbleitern usw. von großer Bedeutung. Durch die Messung der Relaxationszeiten können auch Viskositäten gemessen werden, was beispielsweise für Messungen an thioxotropen Substanzen von Bedeutung ist (Messung ohne jede mechanische Einwirkung). Auf all diese mit der Messung der Relaxationszeit verknüpften Anwendungen kann aber hier nicht weiter eingegangen werden. Tabelle 1 gibt einen Überblick über einige Anwendungen der Kernresonanz, klassifiziert nach den eben besprochenen Wechselwirkungen. Im folgenden sollen einige Anwendungen etwas genauer besprochen werden, wobei zu beachten ist, daß die Auswahl durchaus nicht repräsentativ oder typisch sein kann, sind doch bis heute bereits über tausend Publikationen über das Gebiet der Kernresonanz bekannt³.

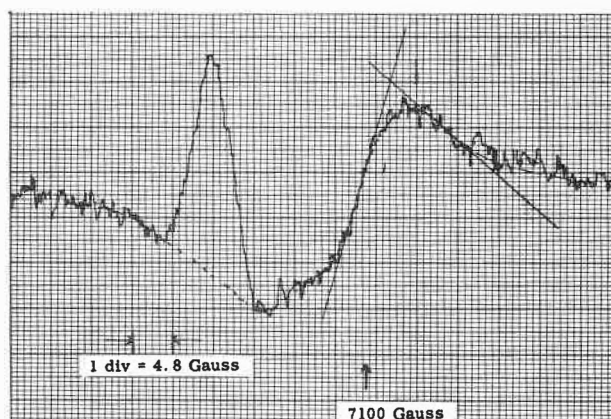
³ Folgende Werke geben eine Einführung bzw. einen Überblick über die existierende Literatur: R.V.POUND, in *Progress in Nuclear Physics*, Vol. 2 (1952), herausgegeben von O.R.FRISCH. - N.F.RAMSEY, *Nuclear Moments*, New York 1953. - J.E.WERTZ, *Chem. Rev.* 55 (1955) 829. - E.R.ANDREW, *Nuclear Magnetic Resonance*, Cambridge 1955. - *Annual Review of Physical Chemistry*: H.S.GUTOWSKY, Vol. 5 (1954) 333. J.N.SHOOLERY und H.E.WEAVER, Vol. 6 (1955) 433. C.A.HUTCHISON, Vol. 7 (1956) 359. H.M.McCONNELL, Vol. 8 (1957) 105. - D.J.E.INGRAM, *Spectroscopy at Radio and Microwave Frequencies*, London 1955. - P.GRIVET, *La Résonance Paramagnétique Nucléaire*, Paris 1955. G.E.PAKE und W.D.KNIGHT, in

Beispiel 1: Reaktionskinetische Studien durch Relaxationszeitmessungen

Die Geschwindigkeit des Elektronenaustausches zwischen zwei Oxydationszuständen von Metallionen in wässriger Lösung ist vielfach so groß, daß ihre Messung mit konventionellen Mitteln große Schwierigkeiten bereitet. Ist eines der beiden Ionen diamagnetisch und das andere paramagnetisch, so gibt die Kernresonanz eine elegante Möglichkeit, diese Geschwindigkeitskonstante durch Relaxationszeitmessungen zu bestimmen. Beispielsweise wurde von McCONNELL und WEAVER⁴ der Elektronenaustausch bei der Reaktion



in konzentrierter Salzsäure mit Hilfe der ⁶³Cu-Resonanz untersucht. Da das Cu⁺-Ion diamagnetisch und das Cu²⁺-Ion paramagnetisch ist, ändert das Magnetfeld am Kupferkern bei der Reaktion Cu²⁺ → Cu⁺ → Cu²⁺



Relaxationszeit einer reinen Cu⁺-Lösung: $T_2 \doteq 2 \cdot 10^{-5}$ sec.
 Relaxationszeit 1 M CuCl + 10^{-3} M CuCl₂: $T_2^* = 1 \cdot 10^{-5}$ sec.
 Bimolekulare Reaktion: $\text{Cu}^{++} + \text{Cu}^+ = \text{Cu}^+ + \text{Cu}^{++}$
 $N = k \cdot (\text{Cu}^{++}) \cdot (\text{Cu}^+) = \text{Zahl der Elektronenübergänge pro sec und pro Liter.}$

Mittlere Lebenszeit des Cu⁺-Ions: $t_{\text{Cu}^+} = 1/k(\text{Cu}^{++})$.
 Mittlere Lebenszeit des Cu⁺⁺-Ions: $t_{\text{Cu}^{++}} = 1/k(\text{Cu}^+)$.

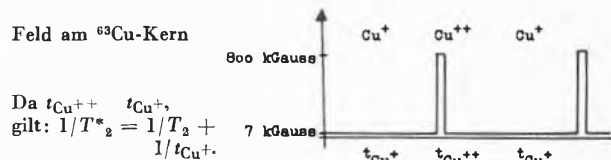


Abb. 2. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante des Elektronenaustausches zwischen Cu⁺- und Cu⁺⁺-Ionen durch ⁶³Cu-Resonanz (nach McCONNELL und WEAVER, *J. Chem. Physics* 25 [1956] 307). a) Feld am ⁶³Cu-Kern; b) ⁶³Cu-Resonanz von 1-m CuCl + 10^{-3} -m CuCl₂ in konz. HCl

Resultate: (Für Cu⁺) = 1 n, (Cu⁺⁺) = 1 n gilt:
 $k = 0,5 \cdot 10^8$ Liter/mol · sec
 $t_{\text{Cu}^+} = 2 \cdot 10^{-5}$ sec
 $t_{\text{Cu}^{++}} = 2 \cdot 10^{-8}$ sec

Solid State Physics, Vol. 2, herausgegeben von F.SEITZ und D.TURNBULL, New York 1956. - A.LÖSCHE, *Kerninduktion*, Leipzig 1957.
⁴ H.M.McCONNELL und H.E.WEAVER, *J. Chem. Physics* 25 (1956) 307.

vom Wert des äußeren Feldes von etwa 7 kGauß impulsartig auf etwa 800 kGauß (Zusatzfeld durch die paramagnetische Elektronenkonfiguration), um im Cu^{2+} -Zustand wieder auf 7 kGauß zurückzugehen (vgl. Abb. 2a). Die Lebensdauer des Cu^{2+} -Ions ist wesentlich bestimmend für die Relaxationszeit des Kupferkerns. Durch Aufnahme der ^{63}Cu -Resonanzspektren bei verschiedenen Cu^{2+} -Konzentrationen (ein Spektrum ist in Abb. 2b gezeigt; die Linie links stammt von dem metallischen Kupfer des Probenkopfes der Kernresonanzapparatur, die Linie rechts rührt von den Kupferionen her) kann die Relaxationszeit in Funktion der Cu^{2+} -Konzentration erhalten werden. Daraus folgt durch eine einfache Rechnung die Geschwindigkeitskonstante des Elektronenaustausches. MCCONNELL und WEAVER fanden für diese Reaktion den Wert $k = 0,5 \cdot 10^{-8}$ lt/mol-sec, so daß diese Reaktion eine der schnellsten heute bekannten Elektronenaustauschreaktionen in wässriger Lösung darstellt.

Beispiel 2: Bestimmung der Lage der Protonen in Kristallen

Von röntgenographischen Studien ist bekannt, daß in Harnstoff



die schweren Atome alle in einer Ebene liegen, während über die Lage der Protonen aus diesen Untersuchungen kaum Aussagen gemacht werden können. Die Infrarotspektroskopie konnte über die Lage der Protonen auch keine eindeutige Auskunft geben. Durch Aufnahme des Protonenresonanzspektrums konnten ANDREW und HYNDMAN⁵ dieses Problem in einfacher Weise lösen. Nimmt man die Protonenresonanzspektren eines Harnstoffeinkristalles für verschiedene Orientierungen des Kristalles bezüglich der Richtung des von außen angelegten statischen Magnetfeldes auf, so kann man aus diesen Spektren das zweite Moment in Funktion der Richtungswinkel erhalten. Abb. 3 zeigt die Meßpunkte für zwei verschiedene Orientierungswinkel Φ und Ψ .

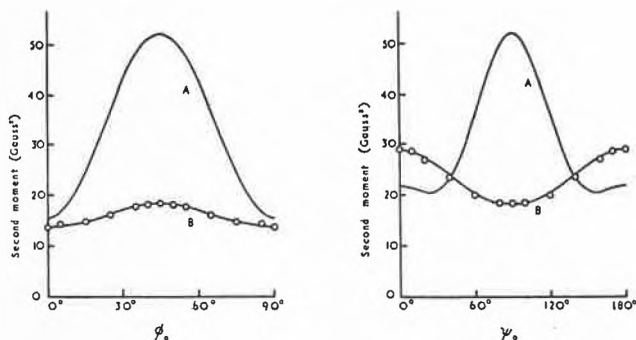


Abb. 3. Zweites Moment aus dem Protonenresonanzspektrum von Harnstoff (A: nichtebenes Modell, B: ebenes Modell) (E. R. ANDREW und H. HYNDMAN, *Disc. Faraday Soc.*, April 1955)

⁵ E. R. ANDREW und D. HYNDMAN, *Disc. Faraday Soc.*, April 1955.

Eingezeichnet sind ferner die aus der VAN VLECKschen Theorie folgenden Werte, und zwar für ein nichtebenes (Kurven A) und ein ebenes Modell der Symmetrie C_{2v} (Kurven B). Die ausgezeichnete Übereinstimmung der Kurven B mit den Meßpunkten zeigt, daß Harnstoff die Symmetrie C_{2v} besitzt und daß die Protonen zusammen mit den schweren Atomen in einer Ebene liegen. Außerdem konnten genaue Atomabstände und Bindungswinkel ermittelt werden (N-H-Bindung: $1,046 \pm 0,01$ Å, HNH-Winkel $119,1 \pm 2^\circ$, CNH-Winkel $120,5 \pm 2^\circ$).

Beispiel 3: Innere Rotationen in Kristallen

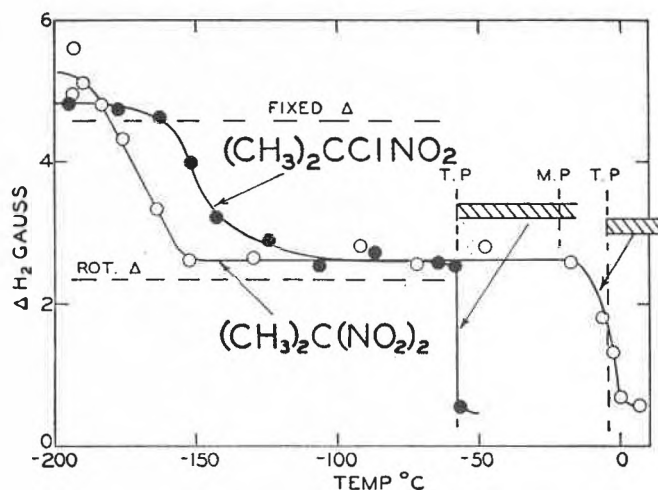


Abb. 4. Rotation der CH_3 -Gruppe um ihre C_3 -Symmetrieachse (nach POWLES und GUTOWSKY, *J. Chem. Physics* 21 [1953] 1695)

Wie bereits bei der Besprechung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung erwähnt wurde, kann für ein starres Kristallgitter die Linienbreite (exakter: das zweite Moment) des Kernresonanzsignals berechnet werden. Sind im Kristall noch innere Rotationen möglich, so beobachtet man eine Verkleinerung der Linienbreite, die für einfache Modelle quantenmechanisch berechenbar ist. Z. B. ist die Wurzel ΔH_2 aus dem zweiten Moment für eine trianguläre Anordnung von drei Kernen (z. B. für eine CH_3 -Gruppe), die genügend rasch um ihre C_3 -Symmetrieachse rotiert, genau die Hälfte des Wertes für den eingefrorenen, nichtrotierenden Zustand. Abb. 4 zeigt die Resultate von Messungen von POWLES und GUTOWSKY⁶ an 2,2-Dinitropropan und 2-Chlor-2-Nitropropan. Aufgetragen ist die Linienbreite ΔH_2 (Wurzel aus dem zweiten Moment) in Funktion der Temperatur. Der theoretisch berechnete Wert für ein starres Kristallgitter beträgt $\Delta H_2 = 4,66$ Gauß (in Abb. 4 eingetragen als «fixed»), derjenige für rotierende CH_3 -Gruppen die Hälfte (eingetragen als «rot.»). Der Vergleich der experimentellen Werte mit den theoretisch gerechneten zeigt, daß bei etwa -200°C die Rotation der CH_3 -Gruppen

⁶ J. G. POWLES und H. S. GUTOWSKY, *J. Chem. Physics* 21 (1953) 1695.

ganz eingefroren ist, bei höheren Temperaturen aber sukzessive zunimmt. Die freie Rotation ist etwa bei -150°C bzw. bei -100°C erreicht. Aus solchen Messungen können Rotationshinderungspotentiale ermittelt werden. Die nicht völlige Übereinstimmung der theoretischen Werte mit den experimentellen in Abb. 4 zeigt, daß noch andere Relaxationseffekte im Spiel sind, auf die aber hier nicht eingegangen werden kann.

Beispiel 4: Chemical Shift in der hochauflösenden Spektroskopie. – Elektronische Integration des Spektrums

Abb. 5 zeigt das Protonenresonanzspektrum von Isophoron. Da in Isophoron je zwei nichtäquivalente Protonen immer durch mehr als drei Bindungen getrennt sind, tritt keine Spin-Spin-Aufspaltung der Linien auf. Von links nach rechts (Richtung des zunehmenden Magnetfeldes) findet man im Spektrum von Abb. 5 zunächst die Linie des einzelnen Protons an der Doppelbindung, dann die 2 + 2-Protonen des Sechsrings*, dann folgen die drei äquivalenten Protonen der CH_3 -Gruppe an der Doppelbindung und die sechs äquiva-

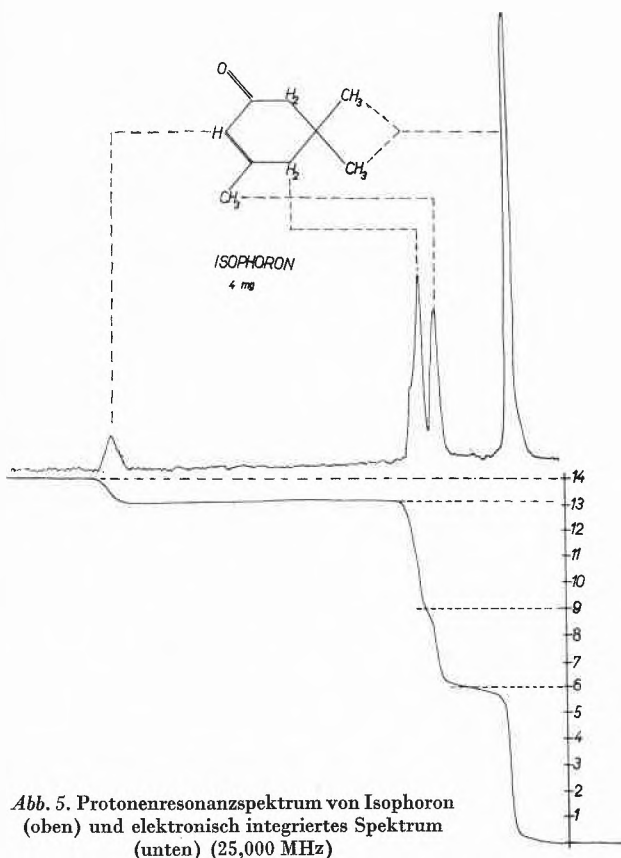


Abb. 5. Protonenresonanzspektrum von Isophoron (oben) und elektronisch integriertes Spektrum (unten) (25,000 MHz)

* Die 2 + 2-Protonen des Sechsrings sind nicht äquivalent und sollten deshalb Anlaß zu zwei separaten Linien geben. Es ist lediglich ein Zufall, daß diese beiden Linien beinahe denselben Chemical Shift aufweisen. Wir haben gefunden, daß sich diese Linien durch intermolekulare Effekte (z. B. durch Verdünnen des Isophorons mit Benzol) separieren lassen.

lenten Protonen der restlichen zwei CH_3 -Gruppen. Die Identifizierung der einzelnen Linien kann durch die bekannten Werte des Chemical Shifts für die Protonen in den verschiedenen Konfigurationen erfolgen. In diesem Beispiel kann die Zuordnung aber auch direkt aus dem integrierten Spektrum erfolgen. In Abb. 5 unten ist das gleichzeitig mit dem normalen Spektrum aufgenommene, elektronisch integrierte Spektrum reproduziert. Da der Flächeninhalt einer Liniengruppe eines Kernresonanzspektrums proportional ist zu der Anzahl von Kernen, die zu dieser Liniengruppe Anlaß geben, stellt das integrierte Spektrum ein wertvolles Hilfsmittel für die Auswertung eines Kernresonanzspektrums dar. Gegenüber einer planimetrischen Integration eines Kernresonanzspektrums bietet eine elektronische Integration erhebliche Vorteile (kleiner Zeitaufwand, größere Genauigkeit, Erfassung auch sehr schwacher Linien). Aus dem integrierten Spektrum von Abb. 5 ergibt sich, daß sich die Flächeninhalte der einzelnen Linien von links nach rechts wie 1 : 4 : 3 : 6 verhalten, was in diesem einfachen Beispiel natürlich eine Zuordnung auch ohne Kenntnis der Chemical Shifts erlaubt.

Beispiel 5: Spin-Spin-Kopplung in der hochauflösenden Spektroskopie. – Strukturaufklärung

Die heute sehr wichtige Anwendung der Kernresonanz für Zwecke der Strukturaufklärung beruht auf der systematischen Ausnutzung von Chemical Shift, Spin-Spin-Wechselwirkung (J -Kopplung) und integriertem Spektrum. Über die Art der in einer Molekel vorhandenen strukturellen Gruppen gibt die Größe des Chemical Shifts Auskunft, während die Spin-Spin-Kopplung Information über die benachbarten Gruppen geben kann. Ein einfaches Beispiel möge diesen Sachverhalt illustrieren. Abb. 6 zeigt das Protonenresonanzspektrum einer Isopropylgruppe. Zunächst sind die CH- und die $(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe durch den Chemical Shift getrennt. Durch Ausmessung des Spektrums kann der Chemical Shift festgestellt werden und mit einiger Sicherheit auf die Anwesenheit von CH- bzw. CH_3 -Gruppen geschlossen werden. Die Aufnahme eines integrierten Spektrums ergibt, daß eine CH- und zwei CH_3 -Gruppen anwesend sein müssen. In Abb. 6 ist die CH-Linie in sieben Linien mit den ungefähren Intensitäten 1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1 aufgespalten, womit man auf die unmittelbare Nachbarschaft einer Gruppe mit dem Gesamtspin 3* schließen kann, was beispielsweise durch sechs äquivalente Protonen (je Spin $\frac{1}{2}$) realisiert werden kann. In Abb. 6 ist das Spektrum der CH_3 -Gruppen ein Doublet (in Abb. 6 sind die Spitzen der CH_3 -Linien aus technischen Gründen abgeschnitten), was auf die Nachbarschaft eines einzelnen Teilchens mit den Spin $\frac{1}{2}$ schließen läßt (Proton der CH-Gruppe!). Ein Aufspaltungsbild gemäß Abb. 6 läßt, falls Chemical Shift und integriertes Spektrum die

* Denn wie bereits erwähnt, hat eine Gruppe mit dem Spin I genau $2I + 1$ Einstellmöglichkeiten im Magnetfeld und gibt damit Anlaß zu einer $(2I + 1)$ fachen Aufspaltung der Nachbargruppen.

richtigen Werte ergeben, mit absoluter Sicherheit den Schluß auf die Anwesenheit einer Isopropylgruppe mit zwei äquivalenten CH_3 -Gruppen in der betreffenden Verbindung zu. In genau analoger Weise können auch für

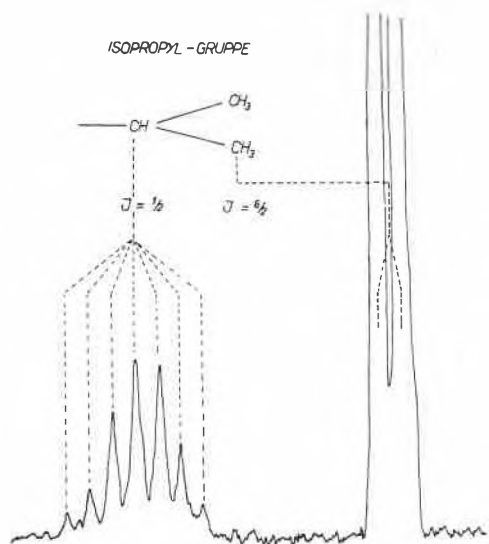


Abb. 6. Protonenresonanzspektrum einer Isopropylgruppe (25,000 MHz)

viele andersartige Gruppen wichtige Informationen über die Struktur einer Molekel gewonnen werden. Besonders wertvoll für viele Probleme der Strukturaufklärung ist die geringe benötigte Substanzmenge. Geeignete Kern-

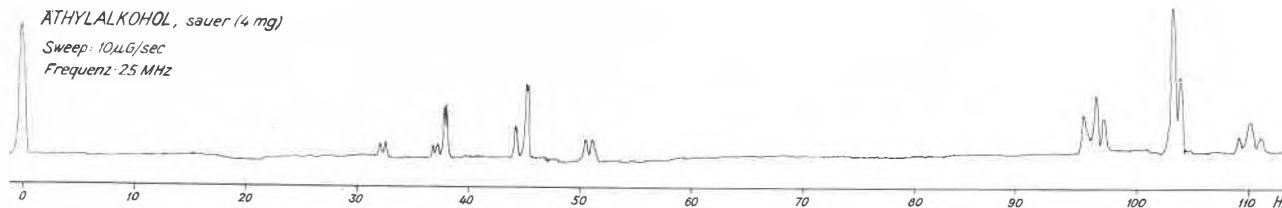


Abb. 7. Protonenresonanzspektrum von $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ (mit etwas HCl angesäuert) (25,000 MHz)

resonanzspektrographen benötigen je nach Problemstellung nur 1 bis 10 mg Substanz.

Beispiel 6: Höchstauflösende Kernresonanzspektroskopie

Die höchste heute erreichte Auflösung in der Kernresonanzspektroskopie ist $1 \cdot 10^{-8}$. Zuzufolge verschiedener Effekte, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, scheint es unwahrscheinlich, daß dieser Wert in Zukunft wesentlich verbessert werden kann. Trotzdem eine Auflösung von $1 \cdot 10^{-8}$ ungefähr die Grenze des heute praktisch Möglichen darstellt, ist es durchaus möglich, Kernresonanzspektren mit einer Auflösung von $3 \cdot 10^{-8}$ in Routinebetrieb (mit lediglich angelerntem Hilfspersonal) auszuführen. Eine Auflösung von $3 \cdot 10^{-8}$ ist auch aus zeitlichen Gründen für den Routinebetrieb

noch rationell, die Aufnahmedauer eines Spektrums bei dieser Auflösung beträgt etwa vier bis fünf Minuten. Da die Aufnahmedauer quadratisch mit der Auflösung zunimmt, resultiert dagegen für eine Auflösung von $1 \cdot 10^{-8}$ eine Aufnahmedauer von etwa einer halben bis einer Stunde. Jedoch ist die höchstauflösende Spektroskopie (Auflösung $1 \cdot 10^{-8}$) für die Grundlagenforschung von erheblicher Wichtigkeit, da nur dann die Spin-Spin-Kopplungen höherer Näherung erfaßt werden können. Abb. 7 zeigt das Spektrum von Äthylalkohol bei einer Auflösung von $1 \cdot 10^{-8}$. Das Spektrum zeigt drei Liniengruppen, von links nach rechts die Linie der OH-Gruppe, den Linienkomplex der CH_2 -Gruppe und denjenigen der CH_3 -Gruppe. Durch eine minimale Menge zugesetzter Säure nimmt die OH-Gruppe wegen einer Austauschreaktion an der Spin-Spin-Kopplung nicht teil. Die CH_2 -Gruppe ist wegen der Nachbarschaft der CH_3 -Gruppe (Gesamtspin $I = 3/2$, $2I + 1 = 4$) in erster Näherung ein Quartett, während die CH_3 -Gruppe durch Wechselwirkung mit der CH_2 -Gruppe ($I = 1$, $2I + 1 = 3$) in erster Näherung ein Triplet ist. Abb. 7 zeigt, daß in dieser hohen Auflösung die einzelnen Linien des Quartetts und des Triplets weiter aufgespalten sind. Diese feineren Aufspaltungen rühren von komplizierteren Spin-Spin-Kopplungen her und können weitere Informationen über die Struktur der Molekel liefern und sind von Wichtigkeit für unser theoretisches Verständnis des Mechanismus der Spin-Spin-Kopplung. Ein weiteres Beispiel zeigt Abb. 8, das Spektrum von Tri-

methylenoxyd. In Trimethylenoxyd gibt es zwei Sätze von Protonen, die vier Protonen in α -Stellung und die zwei Protonen in β -Stellung. In erster Näherung erwartet

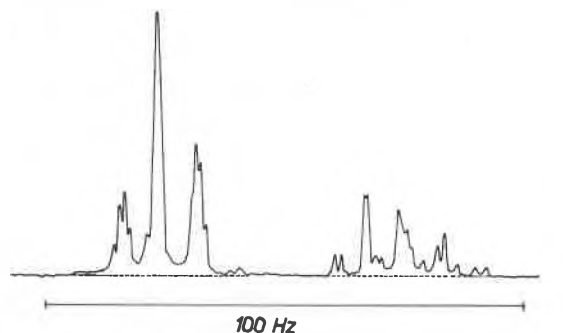
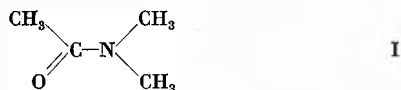


Abb. 8. Protonenresonanzspektrum von Trimethylenoxyd (25,000 MHz)

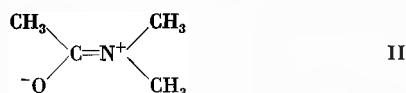
man für die α -Protonen (in Abb. 8 die Liniengruppe links) ein Triplet (Nachbarschaft von zwei äquivalenten Protonen mit Gesamtspin 1) und für die β -Protonen ein Quintett (Nachbarschaft von vier äquivalenten Protonen mit Gesamtspin 2). Abb. 8 zeigt, daß das experimentell beobachtete Spektrum erheblich komplizierter ist, was wiederum auf höhere Spin-Spin-Kopplung zurückzuführen ist.

Beispiel 7: Strukturbestimmung und innere Rotation

Die Strukturformel von N-N-Dimethylacetamid wird üblicherweise als



geschrieben. PAULING⁷ machte aber darauf aufmerksam, daß in dieser Verbindung die Doppelbindungsstruktur



einen wesentlichen Anteil zu der Elektronenstruktur geben dürfte. Dieser Gesichtspunkt wurde von GUTOWSKY und HOLM⁸ durch ein Protonenresonanzspektrum erhärtet. Gemäß Formel (I) erwartet man eine so bedeutende freie Drehbarkeit um die C-N-Achse, daß im Kernresonanzexperiment die beiden CH₃-Gruppen am Stick-

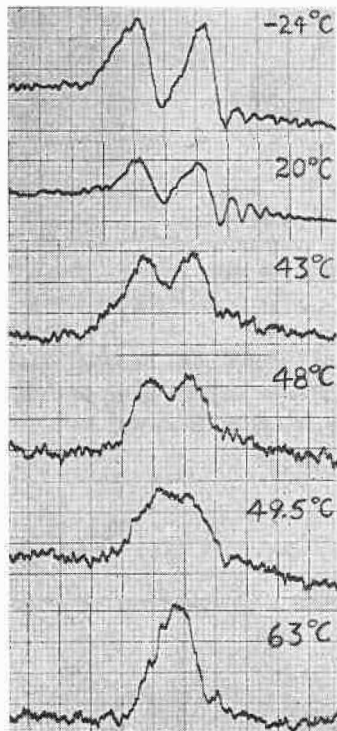


Abb. 9. Gehemmte innere Rotation in Amiden (GUTOWSKY und HOLM, *J. Chem. Physics* 25 [1956] 1228). N-N-Dimethylacetamid

Hochauflösende H¹-Resonanz ergibt, daß Molekel planar ist *cis-trans*-Reorientierung um die C-N-Bindung erfordert eine Aktivierungsenergie von 12 ± 2 kcal/Mol

H¹-Resonanz der -N(CH₃)₂-Gruppe bei 17,735 MHz

⁷ L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, 2. Auflage, New York 1948, S. 207.

⁸ H.S. GUTOWSKY und C.H. HOLM, *J. Chem. Physics* 25 (1956) 1228.

stoff sich äquivalent verhalten und somit nur zu einer einzigen Protonenresonanzlinie Anlaß geben (Spin-Spin-Kopplungen sind in diesem Falle vernachlässigbar). Nach Struktur (II) ist die Drehbarkeit um die C=N-Bindung natürlich stark gehemmt, so daß die beiden CH₃-Gruppen am Stickstoff nicht äquivalent sind und damit einen verschiedenen Chemical Shift aufweisen und also zu zwei Linien Anlaß geben. Abb. 9 zeigt die Protonenresonanzspektren der betreffenden CH₃-Gruppen bei verschiedener Temperatur. Bei tiefen Temperaturen findet man tatsächlich ein Doublett, das bei höheren Temperaturen sukzessive in ein Singlett übergeht. Das heißt, daß bei Raumtemperatur und bei tieferen Temperaturen die Rotation um die C-N-Bindung stark gehemmt ist und gegen 60°C sukzessive in eine freie Rotation übergeht. Aus diesen Daten kann das Hinderungspotential der Rotation um die C-N-Bindung zu 12 ± 2 kcal/Mol ermittelt werden. Der zeitliche Mittelwert der Struktur ist eben, was mit den durch die Struktur (II) implizierten Vorstellungen gut übereinstimmt.

Beispiel 8: Anwendungen der Kernresonanz in der analytischen Chemie

Von den sehr zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten der Kernresonanz in der analytischen Chemie seien lediglich zwei Beispiele gegeben. Das erste Beispiel betrifft die ³¹P-Resonanz, die heute eine Standardmethode für die Analyse phosphorhaltiger Verbindungen darstellt⁹.

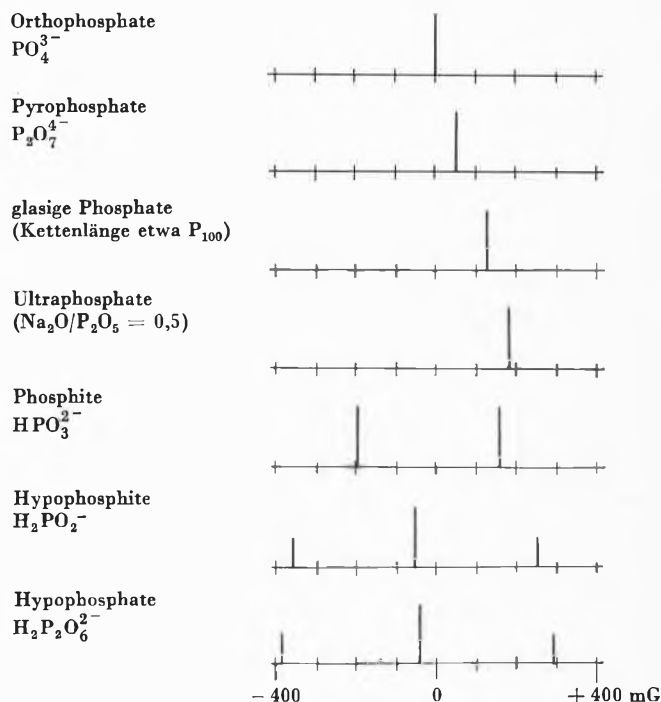


Abb. 10. Anwendung der ³¹P-Resonanz zur Analyse wäßriger Lösungen von Salzen der Phosphorsäuren. Beispiel: äußeres Magnetfeld 6 k Gauß

⁹ Vgl. etwa J.R. VAN WAZER *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 4945, 78 (1956) 5715; *Anal. Chem.* 28 (1956) 269.

Abb. 10 zeigt als einfachstes Beispiel die Spektren einiger Salze der Phosphorsäuren in wässriger Lösung. Qualitative Analysen können mit wenigen Milligrammen Substanz in einigen Minuten durchgeführt werden; mit etwas größeren Substanzmengen können auch quantitative Analysen mit beachtlicher Genauigkeit durchgeführt werden.

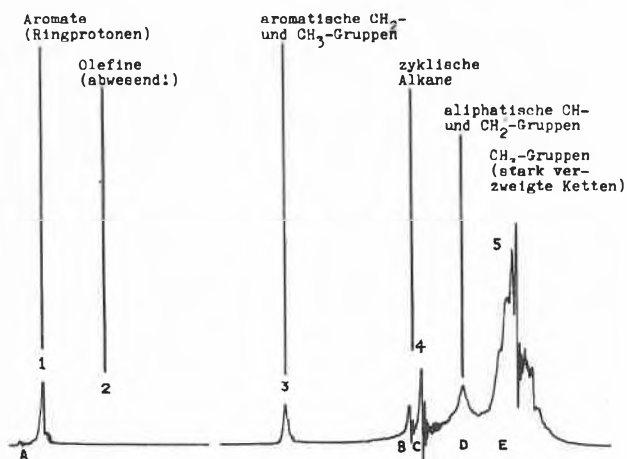


Abb. 11. Protonenresonanzspektrum eines Flugbenzins (Varian Associates)

Das zweite Beispiel (Abb. 11) zeigt das Protonenresonanzspektrum eines Flugbenzins¹⁰. Der Anteil von Aromaten, Olefinen, der ungefähre Grad der Verkettung, kann ohne weiteres ermittelt werden. Solche Analysen von Erdölprodukten werden heute in der Erdölindustrie in großem Maßstab und mit bestem Erfolg durchgeführt. Prinzipiell ist es auch möglich, solche Analysen kontinuierlich (im Durchlauf) durchzuführen.

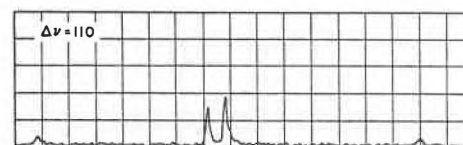
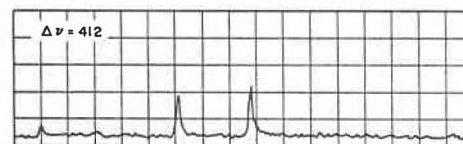
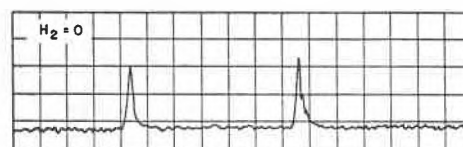
Beispiel 9: Doppel- und Mehrfachresonanz

Da dieser Überblick nur zur ersten Orientierung gedacht ist, wurde absichtlich die Diskussion komplizierter Spektren vermieden. In der Praxis tritt aber nicht selten der Fall ein, daß sich verschiedene Liniengruppen überlappen oder die Zahl der Linien sehr zahlreich ist, so daß die Interpretation der Spektren sehr schwierig wird. Hier bietet nun die Kernresonanz mit der Doppel- und Mehrfachresonanz Möglichkeiten, die sie in charakteristischer Weise von den optischen Spektroskopien auszeichnet. Betrachten wir beispielsweise eine Molekel mit zwei nichtäquivalenten Kernen A und B ($\text{Spin} \neq 0$), die durch die Spin-Spin-Wechselwirkung aneinander gekoppelt sind. Durch das Kernresonanzexperiment werde der Kern A beobachtet, wegen der Spin-Spin-Kopplung mit dem Kern B wird man ein Multiplett beobachten. Setzt man nun die Probe einem starken Hochfrequenzfeld aus, dessen Frequenz der Resonanzfrequenz des

¹⁰ Varian Associates, Palo Alto.

Kernes B entspricht, so bricht die Spin-Spin-Kopplung zwischen den beiden Kernen zusammen, so daß die Multiplettstruktur der Linie des Kernes A im Doppelresonanzexperiment verschwindet und man nur ein Singlett beobachtet. Abb. 12¹¹ illustriert diesen Sachverhalt. Das erste, obere Spektrum in Abb. 12 ist ein normales ¹⁹F-Resonanzspektrum von Na₂PO₃F in wässriger Lösung. In dieser Verbindung ist außer ¹⁹F (Spin 1/2) einzig ³¹P ein Atomkern mit nichtverschwindendem Spin. Wie zu erwarten ist, ist das ¹⁹F-Spektrum durch die Spin-Spin-Wechselwirkung mit ³¹P ein Doublett. Strahlt man nun ein Hochfrequenzfeld mit einer der ³¹P-Resonanz entsprechenden Frequenz ein, so reduziert sich die Doublettaufspaltung mit zunehmender Intensität des ³¹P-Hochfrequenzfeldes, um schließlich in eine einzige Linie überzugehen (Abb. 12 unten). Es versteht sich, daß diese sukzessiv mögliche Aufhebung der Spin-Spin-Kopplung außerordentliche Möglichkeiten bietet. Experimentell bietet die Doppelresonanz mit verschiedenen Atomkernen keine wesentlichen Schwierigkeiten. Dagegen ist aus technischen Gründen die Doppel-

Keine
P-Resonanz



Exakte
P-Resonanz

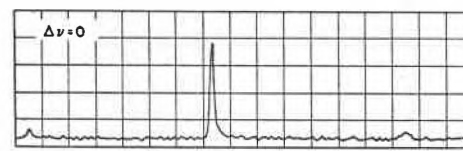


Abb. 12. F-Spektrum von PO₃F⁻ mit Doppelresonanz

und Mehrfachresonanz mit gleichartigen Atomkernen von verschiedenem Chemical Shift etwas schwieriger, wurde aber auch schon erfolgreich durchgeführt¹². Diese letztere Variante ist zurzeit für den Routinebetrieb noch nicht sehr geeignet, doch dürfte in Zukunft die Mehrfachresonanz ein wichtiges Hilfsmittel für die Strukturklärung organischer Stoffe werden.

¹¹ A. L. BLOOM und J. N. SHOOLERY, *Physic Rev.* 97 (1955) 1261.

¹² W. A. ANDERSON, *CERN-Report* 55-18, September 1955, Genf, *Physic Rev.* 102 (1956) 151.