

Symposium über magnetische Kern- und Elektronenresonanz

Dieses Symposium wurde vom Chemischen Institut der Universität Tübingen und vom Institut für Elektrowerkstoffe der Universität Freiburg mit Unterstützung des Wirtschaftsministeriums von Baden-Württemberg vom 22. bis 23. Oktober 1964 in Freiburg veranstaltet.

Über die Strukturaufklärung organischer Verbindungen in Lösung mit Hilfe der Protonenresonanzspektroskopie sprach A. Mannschreck, Heidelberg. Durch besondere Feinstruktureffekte bedingt, können extreme chemische Verschiebungen auftreten, z. B. bei den Methylprotonen des 15,16-Dimethyl-15,16-dihydroxyren ($\tau = 14,2$ ppm), bei den Methylen-Protonen des 1,6-Methanocyclodecapentaens ($\tau = 10,5$ ppm), beim β -Proton des trans-trans-Muconsäuredimethylesters ($\tau = 1,8$ ppm) oder beim Methyl-Proton des Diphenylmethyl-hexafluoroantimonats ($\tau = 0,3$ ppm). Die Spinkopplungsaufspaltung wurde an den Spinsystemen AB (AX), AB₂ (AX₂), A₂B₂ (A₂X₂) und A₂X₃ erläutert.

Die Protonenresonanz zur Strukturaufklärung wurde an ausgesuchten Beispielen besprochen. N-Methyl-isoindol beispielsweise wird durch Schwefelsäure in 2-Stellung protoniert und deuteriert. Das cis-trans-Gleichgewicht von N-Methyl-N-benzyl-mesitylcarbonylsäureamid in CCl₄ wurde aus dem PMR-Spektrum abgeleitet. Ferner wurden Strukturbestimmungen bei Isothiazolen und die Deuterierung des Thiamins behandelt.

Mit der Protonenresonanz können nach H. Kessler, Tübingen, reversible intramolekulare Strukturisomerisierungen untersucht werden. Für Protonenaustauschreaktionen wurden die Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien bestimmt. Strukturisomerisierungen durch innere Rotation wurden an Säureamiden mit partiellen Doppelbindungen besprochen; polare Lösungsmittel erhöhen die Beteiligung polarer Grenzstrukturen und damit die Aktivierungsenergie der Inversion. (Die Aktivierungsenergien betragen für die Säureamide EA ≈ 10 kcal/Mol und für ihre O-protontierten Formen EA ≈ 13 kcal/Mol). Es folgten Beispiele von cis-trans-isomeren Rotameren bei Nitrosaminen, Nitriten und Methyldiazotat. Ringinversionen wurden am Cycloheptatrien-Ring (EA ≈ 6,3 bis 9,2 kcal/Mol, je nach Substituent, für das Umklappen des Rings), Valenztautommerisierungen am Benzonorcaradien und am Homocycloheptatrien demonstriert.

Mit der Konformationsanalyse an substituierten Cyclohexanen befaßte sich N. C. Franklin, Tübingen. Durch die Energiedifferenz von Sessel- und Wannenform bei Cyclohexanen treten bei tiefen Temperaturen getrennte PMR-Signale für die äquatorialen (e) und axialen (a) Protonen der Sesselform auf. Die Aufspaltung durch die Spinkopplung ist von der Konformation abhängig ($J_{a,a} \approx 11,5$ Hz; $J_{a,e} \approx 4$ Hz; $J_{e,e} \approx 3$ Hz). Konformationsgleichgewichte können aus den Bandbreiten ω bestimmt werden.

$$K = \frac{\omega_a - \omega}{\omega_e - \omega_a}, \quad \omega_a = 2(J_{a,a} + J_{a,e}); \quad \omega_e = 2(J_{e,a} + J_{e,e})$$

Untersucht wurden Nitrocyclohexan, 2-Methylcyclohexylamin und Di-tert.butyl-cyclohexanole.

B. Dischler, Freiburg, besprach Grundlagen und Verfahren der Analyse von NMR-Spektren. Nach systematischer Behandlung (Angabe von Auswertegleichungen) der entweder ganz ohne Rechnung oder durch einfache Rechnung auswertbaren Spektren vom Typ AB (AX, A₂), AB₂ (ABX, AX₂, A₃) und A₂B₂ wurde die Analyse von Spektren komplizierterer Spinsysteme (A₂BX, ABC, A₂B₂C) behandelt. Die Analyse des A₂B₂X-Spektrums des p-Fluornitrobenzols gelang durch Zerlegung in zwei A₂B₂-Spektren. Beim ABC-Spektrum des 1,2,4-Trichlorbenzols und beim AB₂C₂-Spektrum des Pyridins wurden gemessene und berechnete Spektren verglichen. Zur Berechnung des A₂B₂C-Systems wurde ein Iterationsverfahren erläutert. Bei der α,β -Dibrompropion-

säure (ABC-Typ) wurde das Vorzeichen der Kopplungskonstanten durch Doppelresonanzversuche und aus dem Doppelquanten-Spektrum bestimmt.

Über Größe und Vorzeichen der indirekten Kernspinwechselwirkung und ihre Abhängigkeit von Winkeln und Substituenten sprach H. Dreeskamp, Stuttgart. Nach der Definition der Kopplungskonstante J wurde die normierte Kopplungskonstante J' eingeführt.

Die Kopplungskonstanten bei den Hydriden der 4. Gruppe, XH₄, wurden gemessen. Alle Kopplungskonstanten J'X-H sind positiv (J'X-H > 0). Aus der Beziehung zwischen J_{CH} und EX-R_{CX} in CH₃X-Verbindungen mit verschiedenen Substituenten X (EX = Elektronegativität von X; R_{CX} = Abstand CX) ergibt sich: J_{CH} > 0. Untersucht wurden die Silane ²⁹SiH_n(CH₃)_m von n = 4, m = 0 bis n = 0, m = 4 und die Stannane ¹¹⁷⁽¹¹⁹⁾SnH_n(CH₃)_m. Es ergibt sich J'_{Si-C-H} < 0 und J'_{Sn-C-H} < 0. Führt man die Größe K = J_{X-C-H}/J_{CH} ein, so läßt sich eine Korrelation zwischen K und J_{CH} finden, aus der sich das Vorzeichen der Kopplungskonstanten ableiten läßt.

A. Saupe, Freiburg, befaßte sich mit NMR-Spektren orientierter Moleküle. Außer durch Ausrichtung im elektrischen Feld, in Chlattraten und an quellenden Oberflächen können Moleküle vor allem durch kristalline Flüssigkeiten (z. B. nematisches p-Azoxyanisol) als Lösungsmittel bei höheren Temperaturen orientiert werden. Es wurden die Spektren von 1,2,3,5-Tetrachlorbenzol in Di-p-heptoxy-azoxy-benzol bei 82 °C, 1,3,5-Trichlorbenzol in Di-p-hexaoxy-azoxy-benzol bei 80 °C und 170 °C und 1-Methoxy-2,3,4,6-tetrachlorbenzol in Di-p-heptoxy-azoxybenzol bei 92 °C behandelt. Besonders eindrucksvoll war das PMR-Spektrum des Benzols in Di-p-hexaoxy-azoxybenzol, wobei durch direkte Dipol-Dipol-Wechselwirkung 50 Linien des Benzolspektrums zu beobachten sind (theoretisch 78 Linien!). Die Spektren der orientierten Molekülen werden mit wachsender Zahl auch strukturmäßig äquivalenter Protonen schnell sehr kompliziert.

Gegenüber den ¹H-NMR-Spektren sind die NMR-Spektren schwererer Kerne meist einfach (z. B. wegen der großen chemischen Verschiebungen; $\tau_F \approx 700$ ppm); Komplikationen können jedoch bei Quadrupolkernen auftreten. Besonders wichtig ist nach E. Fluck, Heidelberg, die NMR-Spektroskopie der ¹¹B-, ¹⁹F- und ³¹P-Kerne.

Beispiele aus der ¹⁹F-Resonanz: Das AB₂-Spektrum des ClF₃ bei 10 MHz bei verschiedenen Temperaturen beweist den Austausch der F-Atome. Beim ringförmigen (SONF)₃ können zwei Stereoisomere nachgewiesen werden. Die ¹⁹F-Spektren von JF₅, SF₄ und R₃PF₂ bei 30 MHz wurden interpretiert. Die Anwendung der ¹⁹F-Resonanz auf Bindungsprobleme wurde an Zusammenhängen zwischen Elektronegativitätsunterschieden und chemischen Verschiebungen gezeigt, und der Ionencharakter der Xe-F-Bindungen in den Xenonfluoriden besprochen.

Beispiele aus der ³¹P-Resonanz: Aus der chemischen Verschiebung der ³¹P-Resonanz kann vielfach die Oxydations- und Koordinationszahl des Phosphors bestimmt werden (z. B. Nachweis des PCl₆⁵⁻ in Lösung). Die chemischen Verschiebungen beim Phosphor lassen sich gut aus Inkrementen zusammensetzen, sofern nicht Fluor am Phosphor gebunden ist. Aus dem ³¹P-Spektrum wurden die bei der Reaktion von (C₆H₅)₂PCl₂ mit S₄N₄ entstehenden Verbindungen identifiziert. Das Spektrum von (C₆H₅)₄P₄K₂ wurde interpretiert und die Reaktion von [(C₆H₅)₂PF]₃N mit (C₆H₅)₂PCl verfolgt. Aus dem 203(205)Tl-Resonanzspektrum des Thalliummethylats ergibt sich eine tetramere Molekülstruktur.

Nach W. Zeil, Kiel, erlaubt die Kernquadrupolresonanzspektroskopie die Bestimmung von Polarität, Ionencharakter und Doppelbindungscharakter einer Bindung aus der Kernquadrupol-Kopplungskonstante eQq.

$$(eQq)_{\text{Mol}} = \left(1-s + d-I - \frac{\pi}{2} \right) - (eQq)_{\text{Atom}}$$

(s = proz. s-Charakter; d = proz. d-Charakter; π = proz. Doppelbindungscharakter; I = proz. Ionencharakter der Bindung; Q = Kernquadrupolmoment; q = Feldgradient).

Das ^{35}Cl -Resonanzspektrum des CCl_4 -Kristalls (bei ca. -180°C) liefert 15 Linien, da alle Cl-Atome im Kristall ($Z = 4$) verschieden sind. Die eQq-Werte verschiedener Alkylhalogenide wurden mitgeteilt und der Ionen-Charakter der Bindungen mit Werten aus der Hyperfeinstruktur-Aufspaltung in Mikrowellenspektren im Gaszustand verglichen. Es ergab sich zunehmender Ionencharakter in der Reihe $\text{R}-\text{J} < \text{R}-\text{Br} < \text{R}-\text{Cl}$ (z. B. CH_3Cl : $eQq = 68,4$ Hz; 26,6 % Ionencharakter; $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$: $eQq = 66,0$ Hz; 28,2 % Ionencharakter). Für die Quadrupolkopplungskonstante ist jeweils nur das für eine kovalente Bindung zur Verfügung stehende Elektron maßgebend, z. B.: Cl_2 : $eQq = 108,95$ Hz; Cl^- : $eQq = 109,74$ Hz; Cl^- : $eQq = 0$). An den Acetylenen $(\text{CH}_3)_3\text{X}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Cl}$ ($\text{X} = \text{C, Si, Ge, Sn}$) und $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Y}$, ($\text{Y} = \text{Cl, Br, J}$) wurde gezeigt, daß in den CCl_4 -, CBr_4 - und CJ_4 -Bindungen starke Doppelbindungsgrade (über 50 %) vorliegen. An Tellurhalogeniden und Telluralkyl-halogeniden erwies sich, daß die Te-Valenzbipyramide an Spitzen und Basis verschiedene Elektronegativitäten hat.

F. Gerson, Zürich, behandelte einfache ESR-Spektren der Radikal-Anionen des Benzols, Naphthalins und Pyrazols und den Einfluß der Molekelsymmetrie auf die Spektren der Radikal-Anionen des Naphthalins und Chinolins. Die Spindichten ρ_μ an den C-Atomen (μ) aromatischer Radikalionen ergeben sich aus den Kopplungskonstanten a_μ mit dem an das betreffende C_μ -Atom gebundene Proton nach

$$a_\mu = Q \cdot \rho_\mu \quad (Q \approx 23 \text{ Gauss}).$$

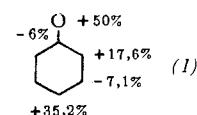
Die aus der einfachen Hückelschen Theorie folgende Beziehung

$$\Psi^2 = \sum_\mu c_\mu^2 \Phi_\mu^2$$

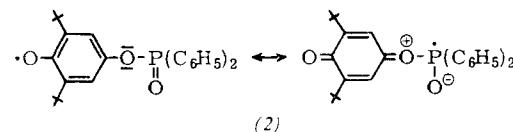
liefert ein gutes Maß für die wahren Spindichten, wie sich an einer Reihe von Radikalionen des Benzols und der Acene ergibt (Zusammenhang zwischen a_μ und $\rho_\mu = c_\mu^2$). Sodann wurden die ESR-Spektren des 1,3,6,8-Tetraazapyren-Radikalanions und -kations, mehrerer Dimethylnaphthalin-Anionen, des Radikalanions des 1,6-Methanocyclodecapentaens sowie des 15,16-Dimethyl-15,16-dihropyren-Radikalanions und -kations behandelt. Aus den Spektren können die Elektronendichten in den Molekülen bestimmt und damit die Wellenfunktionen direkt gemessen werden (z. B. Lage der Orbitale in überbrückten Perimetern). Wenn die bindenden und antibindenden Orbitale zum nicht bindenden Zustand symmetrisch sind, so sind die ESR-Spektren von Radikalkationen und -anionen gleich (z. B. beim Phenanthren).

Nach ESR-Untersuchungen an Aroxylen durch A. Rieker, Tübingen, läßt sich aus der Hyperfeinstrukturaufspaltung (Kopplung mit den Kernmomenten der Protonen) klären, ob das radikalische Elektron am Sauerstoff lokalisiert ist oder nicht. Die ESR-Spektren des Pentachlorphenoxyls, 2,3,4,6-Tetrachlorphenoxyls, 2,4,6-Trichlorphenoxyls, 2,4,6-Tri-di-

phenylmethyl-phenoxyls (1) und $[1-^{13}\text{C}]$ -2,6-Di-tert.butyl-4-butoxyphenoxyls sind charakteristisch. Bei ersterem ergeben



sich an den C-Atomen Nr. 1, 3 und 5 negative Spindichten, am O-Atom die Spindichte +50 %. Die Spindichten wurden bei 2,6-Di-tert.butylaroxen mit dreieundzwanzig verschiedenen Substituenten in der Stellung 4 bestimmt. Es ergibt sich der interessante Befund, daß zwischen den Kopplungskonstanten a_H [Hz] und dem längstwelligen Lichtabsorptionsmaximum $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] ein linearer Zusammenhang besteht. Dann wurden Beispiele für die Klärung komplizierterer Spektren durch Vergleichsmessungen an deuterierten p-Phenyl-phenoxyen gebracht. Auch zwischen aromatischen Ringen in Aroxylen angeordnete Heteroatome wirken sich auf die ESR-Spektren aus, d. h. auch sie tragen endliche Spindichten (z. B. (2)).



Durch Bestrahlung organischer Einkristalle (Aminosäuren) entstehen oft langlebige (Jahre!) Radikale, die nach G. Schoffa, Karlsruhe, durch ESR untersucht werden können. Die Anisotropie des g-Faktors kann bestimmt werden (z. B. beim Hämatin). Ein bestrahlter Einkristall von Betain $[(\text{CH}_3)_3\overset{\oplus}{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{CO}_2^-]$ liefert ein 30-Linienspektrum entsprechend dem Aufenthalt des ungepaarten Elektrons in der Trimethylammoniumgruppe (keine weitere Aufspaltung durch die Methylengruppe). Analog wurde aus der Feinstruktur des ESR-Spektrums beim N-Acetyl-valin der Aufenthaltsbereich des Elektrons in der Isobutyridengruppe lokalisiert. Schwierigkeiten bei den Untersuchungen treten oft auf, weil bei der Kristallbestrahlung meist verschiedene Radikale gleichzeitig gebildet werden.

J. Schneider, Freiburg, gab einen Überblick über die Bedeutung der Elektronenspinresonanz für die Festkörperphysik. Behandelt wurde die ESR von freien Leitungselektronen in Metallen und Halbleitern, von Farbzentrern in Kristallen, von Donatoren und Aczeptoren in Halbleitern, von Ionen mit 3d- und 4f-Schale und von Lumineszenz-Zentren. Bei den Alkalihalogeniden wurde auf die F-Zentren, V_F -Zentren, V_K -Zentren und M-Zentren eingegangen. Die M-Zentren können im angeregten Zustand paramagnetisch sein. In Silicium, mit P, As oder Sb als Donator dotiert, liegt das Donatorniveau etwa 0,05 eV unter dem Leitfähigkeitsniveau und bei genügend tiefen Temperaturen ergibt sich aus den ESR-Spektren die Wechselwirkung des Elektrons mit dem Donator. Als Beispiele für Anwendungen an 3d- und 4f-Ionen wurden Cr^{3+} in Al_2O_3 , Nd^{3+} in CaF_2 , Eu^{2+} in NaCl gebracht. Die Abhängigkeit der ESR-Spektren von der Umgebungssymmetrie der Ionen wurde erläutert. Lumineszenz-Zentren (Aczeptoren in ZnS , CdS oder ZnO) sind im Anregungszustand paramagnetisch und können so ESR-spektroskopisch untersucht werden, vor allem wenn es durch Laser-Anregung gelingt, die Konzentration der angeregten Zustände zu erhöhen.

[VB 877]