

## Systematik und Analyse von NMR-Spektren

VON DR. B. DISCHLER

INSTITUT FÜR ELEKTROWERKSTOFFE DER FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT, FREIBURG/BRSG.

*Die kernmagnetische Resonanz findet als Grundlage einer spektroskopischen Methode in der analytischen organischen Chemie immer größere Verbreitung<sup>[1]</sup>. Mit diesem Beitrag soll ein Überblick über Typisierung und Auswertung der NMR-Spektren vermittelt werden, die man bei hoher Auflösung erhält. Zur vollständigen Auswertung genügen in einfachen Fällen wenige Bestimmungsgleichungen; oft muß jedoch ein langwieriger mathematischer Weg zurückgelegt werden, über den hier referiert wird. Zum vertieften Studium sei auf ausführliche Darstellungen verwiesen<sup>[2–6]</sup>.*

### I. Einleitung

Die kernmagnetische Resonanz kommt durch Übergänge zwischen den Energiezuständen eines magnetischen Kerndipols im statischen Magnetfeld zustande. Das Auftreten diskreter Zustände wird aus der Quantentheorie verständlich. Voraussetzung zur Beobachtung der kernmagnetischen Resonanz ist ein äußeres magnetisches Wechselfeld geeigneter Frequenz, durch das nachweisbare Übergänge induziert werden.

Als erstmals ein Kernresonanzsignal beobachtet wurde, ließ sich dieser „Kern-Zeeman-Effekt“ durch die einfache Beziehung (1) erklären:

$$1945: h\nu_0 = \frac{\mu}{I} H \quad (1)$$

$h$  = Plancksches Wirkungsquantum;  $\nu_0$  = Resonanz- oder Larmorfrequenz;  $\mu$  = magnetisches Moment des Kernes;  $I$  = Kernspin;  $H$  = Magnetfeldstärke.

[1a] K. H. Hausser, Angew. Chem. 68, 729 (1956).

[1b] J. D. Roberts, Angew. Chem. 75, 20 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 53 (1963).

[2] J. A. Pople, W. G. Schneider u. H. J. Bernstein: High-resolution Nuclear Magnetic Resonance. McGraw Hill, New York 1959.

[3] L. M. Jackmann: Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry. Pergamon Press, London 1959.

[4] P. L. Corio, Chem. Reviews 60, 363 (1960).

[5] J. D. Roberts: An Introduction to the Analysis of Spin-Spin Splitting in High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectra. Benjamin, New York 1961.

[6a] J. Ranft, Fortschr. Physik 9, 149 (1961).

[6b] H. Strehlow: Magnetische Kernresonanz und chemische Struktur. D. Steinkopff, Darmstadt 1962.

Nach Verbesserung der spektralen Auflösung ließ sich eine unterschiedliche Abschirmung des äußeren Magnetfeldes durch die Elektronenhülle für verschiedene chemische Positionen erkennen. Um diese „chemische Verschiebung (chemical shift)“ zu erfassen, galt nun Gl. (2).

$$1949: h\nu_i = \frac{\mu}{I} H_0 (1 - \sigma_i) \quad (2)$$

$i$  = Index zur Numerierung der Kerne im Molekül;  $H_0$  = Feldstärke des äußeren Magnetfeldes für den Resonanzfall;  $\sigma$  = Abschirmparameter ( $10^{-4}$  bis  $10^{-5}$  für Protonen).

Schließlich wurde die indirekte Kernspinwechselwirkung entdeckt, die durch Spinpolarisation der Elektronenhülle vermittelt wird. Zur vollständigen Beschreibung der Spektren mußte man deshalb einen Spin-Hamilton-Operator einführen, welcher lautet:

$$1951: H = \sum_{i=1}^n \nu_i I_z(i) + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{k=2}^n J_{ik} I(i) I(k) \quad (3)$$

$I(i)$  = Drehimpulsoperator für den Kern  $i$ ;  $I_z(i)$  = z-Komponente von  $I(i)$ . Die negative z-Richtung ist durch den Vektor des statischen Magnetfeldes gegeben;  $J_{ik}$  = Parameter für die Spinkopplung zwischen den Kernen  $i$  und  $k$ .

Auf diesen Energie-Operator wird in Abschnitt III noch eingegangen.

### II. NMR-Spektren-Typen

Es ist üblich und nützlich, die Kernresonanzspektren in Typen einzuteilen. Durch eine Kurzformel werden sowohl das Spektrum als auch die Anordnung der Kerne im Molekül (die Symmetrie) charakterisiert (siehe

Abb. 1 und 2). Für die Typisierung ist es notwendig, die Gesamtheit der Kerne eines Moleküls auf das „Spinsystem“ zu reduzieren. Dieses Spinsystem setzt sich aus den Kernen mit dem Spin  $1/2$  zusammen (z.B.  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ), welche über indirekte Spinkopplung in Wechselwirkung stehen [7].

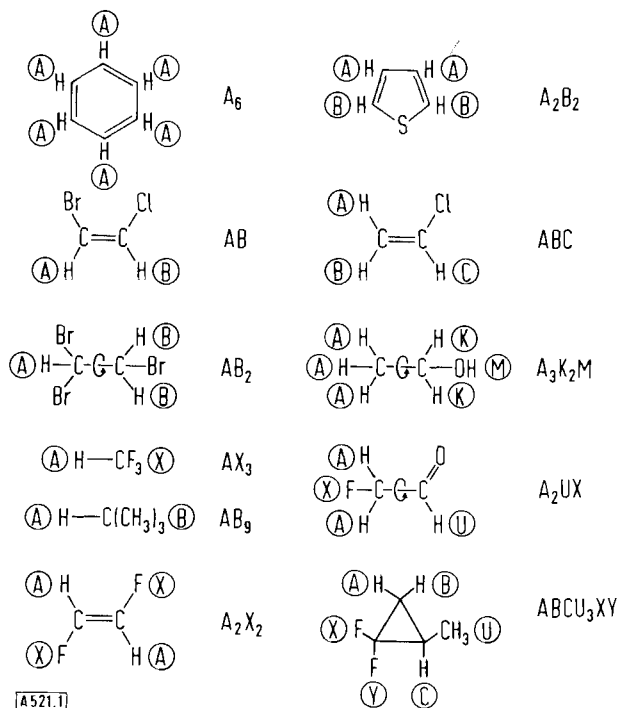


Abb. 1. Zur Bezeichnung von NMR-Spinsystemen.

Sind die Larmordifferenzen  $\nu_0\delta_{ik}$  [8] und die Kopplungsparameter  $J_{ik}$  wenigstens qualitativ bekannt, so läßt sich der Typ eines Spektrums nach zwei Regeln angeben:

1. Für chemisch nicht äquivalente Kerne eines Moleküls werden verschiedene Buchstaben benutzt [9].
2. Die Größe der Spinkopplung im Verhältnis zur Larmordifferenz bestimmt die Wahl der Buchstaben.

Man beginnt stets mit A und benutzt für die anderen Kerne

[7] Nicht zum Spinsystem gehören z.B. die Kerne von Kohlenstoff und Sauerstoff (Spin = 0), es sei denn, man benutzt die Isotope  $^{13}\text{C}$  und  $^{17}\text{O}$ . Auch die Kerne mit Spin  $>1/2$  bleiben gewöhnlich unberücksichtigt (Chlor, Brom etc.), weil sie ein Quadrupolmoment  $Q \neq 0$  haben und infolge Quadrupolrelaxation keine Spinkopplung aufweisen.

[8] Die als „Larmordifferenz“ bezeichnete Größe ist definiert durch  $\nu_i - \nu_k = \nu_0\delta_{ik}$ .

( $\nu_i$ ,  $\nu_k$  = Larmorfrequenzen bei konstantem Magnetfeld  $H_0$  und bei Abwesenheit aller Spinkopplungen;  $\nu_0$  = HF-Senderfrequenz;  $\delta_{ik}$  = dimensionsloser Parameter, der über  $\delta_{ik} = \tau_i - \tau_k$  mit der  $\tau$ -Skala [22] zusammenhängt.)

[9] Als Folge der im Molekülaufbau enthaltenen Symmetrien kann für die Kerne des Spinsystems gelten:

- (a) gleiche Larmorfrequenzen, d.h.  $\nu_i = \nu_k$ ,
- (b) gleiche Spinkopplungsparameter, d.h.  $J_{ij} = J_{kj}$ , und zwar für alle  $i$ ,  $k$  und  $j$  mit  $\nu_j \neq \nu_i = \nu_k$ .

Ist Bedingung (a) erfüllt, so heißen die Kerne  $i$  und  $k$  „chemisch äquivalent“ oder „isochron“. Ist zusätzlich Bedingung (b) erfüllt, so heißen die Kerne  $i$  und  $k$  „magnetisch äquivalent“. Die besondere Bedeutung dieser letzten Eigenschaft wird aus Abschnitt IIIe ersichtlich.

In den Beispielen zum Typ  $\text{AB}_2$  von Abb. 1 und Abb. 7 sind die isochronen B-Protonen magnetisch äquivalent ( $J_{AB} = J'_{AB}$ ), während in den Beispielen zum Typ  $\text{A}_2\text{B}_2$  von Abb. 1 und Abb. 10 die A- bzw. B-Protonen zwar chemisch, aber nicht magnetisch äquivalent sind ( $J_{AB} \neq J'_{AB}$ ); siehe auch [12].

(a) einen folgenden Buchstaben vom Anfang des Alphabets (B, ...), falls  $J_{AB}$  mit  $\nu_0\delta_{AB}$  vergleichbar ist.

(b) einen Buchstaben aus der Mitte des Alphabets (M, ...), falls  $J_{AM}$  etwa eine Größenordnung kleiner als  $\nu_0\delta_{AM}$  ist [10].

(c) einen Buchstaben vom Ende des Alphabets (X, ...), falls  $J_{AX}$  um zwei oder mehr Größenordnungen kleiner als  $\nu_0\delta_{AX}$  ist [11].

Im Fall (a) liegen die sogenannten komplexen Spektren vor, bei denen neben den Kopplungsparametern die Larmordifferenzen als wesentlich eingehen. Im Fall (b) erscheinen die Signale der chemisch nicht äquivalenten Kerne in getrennten Gruppen, in denen die Linienaufsplittings und die Linienintensitäten nur wenig von den Larmordifferenzen abhängen. Im Fall (c) sind die Resonanzsignale der nicht äquivalenten Kerne so weit getrennt, daß man sie gewöhnlich als gesonderte Liniengruppen aufnimmt; innerhalb dieser Teilspektren sind die Aufsplittings und Intensitäten der Linien unabhängig von den Larmordifferenzen, also allein durch die Spinkopplungen bestimmt. Mit der Einteilung nach Regel 2. wird also das äußere Erscheinungsbild der Spektren und zugleich der unterschiedliche Einfluß der Larmordifferenzen auf die Linienaufsplittings und -intensitäten berücksichtigt.

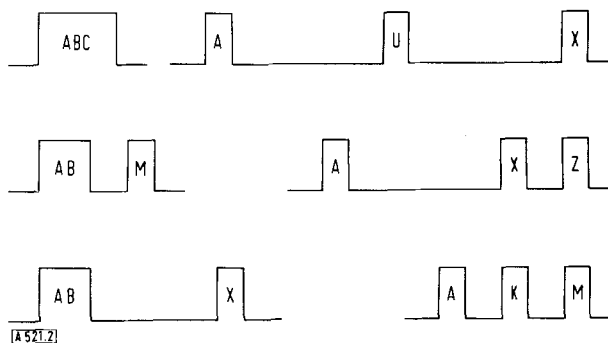


Abb. 2. NMR-Spektrentypen für drei chemisch nicht äquivalente Kerne, schematisch dargestellt durch die Hüllkurven.

(Statt AUX [13] findet man in der Literatur auch ARX [14a].)

Für kompliziertere Spinsysteme kann der Fall eintreten, daß die nach den Regeln 1. und 2. gegebenen Möglichkeiten für eine eindeutige Benennung nicht ausreichen [12]. Eine Erweiterung der Vorschriften ist daher wünschenswert [13].

[10] Die Regel 2b) kam als nachträgliche Verfeinerung auf und hat sich noch nicht allgemein durchgesetzt. Manche Autoren benutzen den Buchstaben K statt M.

[11] Die Bedingung für 2c) ist automatisch erfüllt, wenn es sich um verschiedene Kernsorten handelt (z.B.  $^1\text{H}$  und  $^{19}\text{F}$ ).

[12] Zur Nomenklatur bei  $\text{A}_2\text{B}_2$ -Spinsystemen ist zu beachten: Vereinzelt findet man Bezeichnungen wie  $\text{A}'_2\text{B}'_2$ ,  $\text{AA}'\text{BB}'$  oder  $\text{AA}^*\text{BB}^*$ . Dadurch soll angedeutet werden, daß die Kerne magnetisch nicht äquivalent [9] sind. Es ist jedoch unbedingt den normalen Bezeichnungen  $\text{A}_2\text{B}_2$  und  $\text{A}_2\text{X}_2$  der Vorzug zu geben. Verwechslungen sind nicht zu befürchten, weil es praktisch keine  $\text{A}_2\text{B}_2$ -Systeme mit magnetisch äquivalenten Kernen gibt. Zwei ganz seltene Ausnahmen sind Cyclopropan und Difluormethan, welche man durch  $\text{A}_2^*\text{B}_2^*$  bzw.  $\text{A}_2^*\text{X}_2^*$  [14b] kennzeichnen kann.

[13] Zur Ergänzung der bestehenden Regeln gibt es folgende Möglichkeit: Das Auslassen von einem bzw. zwei Buchstaben in der alphabetischen Reihenfolge soll den Fällen (b) bzw. (c) von Regel 2) entsprechen. Dieser Vorschlag ist in den drei letzten Beispielen von Abb. 1 und 2 verwirklicht.

[14a] J. A. Pople u. T. Schaefer, Molecular Physics 3, 547 (1960).

[14b] P. Diehl u. J. A. Pople, Molecular Physics 3, 557 (1960).

[14c] P. Diehl, Helv. chim. Acta 48, 567 (1965).

### III. Grundlagen für die Berechnung von NMR-Spektren

Im quantenmechanischen Bild entsprechen die Linien eines Kernresonanzspektrums bestimmten Übergängen zwischen den stationären Zuständen eines Spinsystems. Die drei Grundgleichungen lauten:

$$H\Psi_p = E_p\Psi_p \quad (4)$$

$$f_{qp} = \frac{1}{h} (E_p - E_q) \quad (5)$$

$$I_{qp} = \text{const.} |\Psi_p H^{(x)} \Psi_q|^2 \quad (6)$$

Mit der allgemeinen Zustandsgleichung (4) werden für einen vorgegebenen Hamiltonoperator  $H$  die Energieeigenwerte  $E_p$  und die Eigenfunktionen  $\Psi_p$  der stationären Zustände berechnet. Für einen Übergang vom Zustand  $\Psi_q$  mit der Energie  $E_q$  nach  $\Psi_p$  mit  $E_p$  ergibt sich die Linienfrequenz  $f_{qp}$  aus der Bohrschen Frequenzbedingung (Gl. (5)). Die zugehörige Intensität  $I_{qp}$  ist proportional zum Matrixelement mit dem Operator der Übergangswahrscheinlichkeit  $H^{(x)}$  (Gl. (6)).

#### a) Der Spin-Hamiltonoperator

Für  $H$  in Gl. (4) ist der Spin-Hamiltonoperator von Gl. (3) einzusetzen. Bei Kernen mit dem Spin  $1/2$  lassen sich die komplizierten Drehimpulsoperatoren durch die Äquivalenzen von Gl. (7) ersetzen, und man erhält Gl. (8).

$$I_z(i)\Psi = m_i\Psi \quad (7a)$$

$$I(i)I(k)\Psi = \frac{1}{4} (2P_{ik} - 1)\Psi \quad (7b)$$

$$H = \sum_{i=1}^n \nu_i m_i \mathbf{1} + \frac{1}{4} \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{k=2}^n J_{ik} (2P_{ik} - 1) \quad (8)$$

$m_i$  = Magnetquantenzahl;  $P_{ik}$  = Permutationsoperator; er vertauscht die Indices der Kerne  $i$  und  $k$ ;  $\mathbf{1}$  = Einheitsoperator (ohne Wirkung).

Der erste Term in Gl. (8) enthält die „Kern-Zeeman-Energie“, welche proportional zur Resonanzfrequenz  $\nu_i$  (oder Magnetfeldstärke  $H$ ) ist (siehe Gl. (1)). Im zweiten Term ist die Energie aus der indirekten Spinkopplung enthalten, welche proportional zum Kopplungsparameter  $J_{ik}$  ist.

#### b) Die Spinfunktionen

Die Funktionen, auf welche man den Hamiltonoperator  $H$  wirken läßt, sind die sogenannten Produkt-Spinfunktionen. Für ein aus zwei Kernen bestehendes Spinsystem gibt es vier Produkt-Spinfunktionen:  $\alpha\alpha$ ,  $\alpha\beta$ ,  $\beta\alpha$  und  $\beta\beta$ . Man benutzt für die Spinfunktionen, welche den beiden Orientierungen eines einzelnen Kernels ( $I = 1/2$ ) entsprechen, die Symbole  $\alpha$  und  $\beta$  [15]. In der Produkt-

[15] Es ist üblich und wurde in Gl. (3) und (8) so gehalten, daß man den Vektor des statischen Magnetfeldes in die negative z-Richtung weisen läßt. Im Zustand  $\alpha$  ( $m = +1/2$ ) steht dann der Spin antiparallel zum Magnetfeld.

Spinfunktion steht dann an erster Stelle die Spinfunktion für den ersten Kern, an zweiter Stelle für den zweiten Kern, usw. Der Permutationsoperator  $P_{12}$  (siehe Gl. (8)) hat daher folgende Wirkung:

$$P_{12}\alpha\alpha = \alpha\alpha; P_{12}\alpha\beta = \beta\alpha; P_{12}\beta\alpha = \alpha\beta; P_{12}\beta\beta = \beta\beta.$$

Im allgemeinen werden die stationären Zustände durch Linearkombinationen von Produktfunktionen beschrieben. Im  $A_2$ -Spinsystem (vgl. Abb. 3) treten z. B. folgende Eigenfunktionen auf:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta + \beta\alpha) \text{ und } \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta - \beta\alpha).$$

#### c) Das Eigenwertproblem

Die gesamte Berechnung von Kernresonanzspektren ist für elektronische Rechenautomaten programmiert worden, und so erhält man heute mühelos zu einem vorgegebenen Parametersatz das theoretische Spektrum (siehe Abschn. Vd) und e)). Der Rechenablauf ist im Schema (9) angegeben.

$$\begin{array}{ccc} \text{Parameter} & & \text{Spektrum} \\ \boxed{\nu_i, J_{ik}} & \xleftrightarrow{a} (H_{pq}) & \xleftrightarrow{b} (E_p, \Psi_p) \xleftrightarrow{c} \boxed{f_{qp}, I_{qp}} \end{array} \quad (9)$$

a = Berechnung der vollständigen Energiematrix, wobei  $H_{pq} = \Psi_p H \Psi_q$ .

b = Reduktion auf Diagonalform durch Lösung des Eigenwertproblems.

c = Berechnung der Frequenzen und Intensitäten der erlaubten Übergänge.

Die Werte für die Parameter  $\nu_i$  und  $J_{ik}$  werden in den Hamiltonoperator, Gl. (8), eingesetzt. Die gesuchten Eigenwerte  $E_p$  und Eigenfunktionen  $\Psi_p$ , welche Gl. (4) genügen, müssen dann auf dem üblichen Weg über die Säkulargleichung berechnet werden, d.h. mit einem Satz von Ausgangsfunktionen wird die Energiematrix ( $H_{pq}$ ) berechnet und durch eine unitäre Transformation auf Diagonalform gebracht. Die Diagonalelemente sind dann die gesuchten Eigenwerte, und die Transformationsmatrix besteht aus den Eigenvektoren, welche die Eigenfunktionen mit den Ausgangsfunktionen verknüpfen.

#### d) Übergangswahrscheinlichkeit und Auswahlregel

Bei der Berechnung der Linienintensitäten nach Gl. (6) tritt ein Operator  $H^{(x)}$  auf, der für die Resonanz-Absorption von Hochfrequenzenergie folgendermaßen definiert ist:

$$H^{(x)} = \sum_{i=1}^n (1 - \sigma_i) I_+(i). \quad (10)$$

Hierbei ist  $I_+$  ein „Shift-Operator“ mit der Wirkung:

$$I_+ \alpha = 0 \quad (11a)$$

$$I_+ \beta = \alpha \quad (11b)$$

Gleichung (11b) besagt, daß der Kernspin von der  $\beta$ - in die  $\alpha$ -Orientierung [15] „umgeklappt“ wird. Im Zustand  $\alpha$  kann keine Absorption erfolgen (Gl. (11a)). Beim Übergang  $\beta \rightarrow \alpha$  springt die Magnetquantenzahl  $m$  von  $-1/2$  nach  $+1/2$ , d.h.  $\Delta m = +1$ . Aus den Gleichungen (10) und (11) folgt die Auswahlregel (12):

$$\sum_{i=1}^n \Delta m_i = -1; \text{ wobei } \Delta m_i = 0, +1 \quad (12)$$

Gleichung (12) ist anwendbar, falls der Übergang zwischen zwei durch einfache Produkt-Spinfunktionen beschriebenen Energieniveaus stattfindet. Meistens sind die Eigenfunktionen jedoch Linearkombinationen, auf

$$\Delta \left( \sum_{i=1}^n m_i \right) = \Delta F_z = +1 \quad (13)$$

$F_z$  = z-Komponente des Gesamtspins

welche man der Einfachheit halber die weniger exakte<sup>[16]</sup> Auswahlregel (13) anwendet. Eine zusätzliche Bedingung für erlaubte Übergänge wird in Gl. (15) gegeben.

#### e) Einige wichtige Sätze

Gewöhnlich ist das Signal isochroner Kerne wegen der Spinkopplungen aufgespalten. Es gibt jedoch Fälle, in denen aus theoretischen Gründen trotz Spinkopplung keine Aufspaltung erfolgt. So bestehen z.B. die „Spektren“ von unsubstituiertem Benzol und Methan nur aus einer einzigen Linie (siehe Satz 2). Ferner ist es eine bekannte Tatsache, daß die Spinkopplung zwischen den Protonen einer drehbaren Methylgruppe unbeobachtbar, aber keineswegs null ist (siehe Satz 1).

Es handelt sich hier jeweils um magnetisch äquivalente<sup>[9]</sup> Kerne, und allgemein gelten die zwei Sätze<sup>[17]</sup>:

**Satz 1:** Die Spinkopplungen zwischen magnetisch äquivalenten Kernen wirken sich im Spektrum nicht aus.

**Satz 2:** Enthält ein Spinsystem nur eine Sorte chemisch äquivalenter (isochroner) Kerne, so sind diese stets magnetisch äquivalent<sup>[18a]</sup>, und das „Spektrum“ besteht aus einem einzigen Signal, unabhängig von den vorhandenen Kopplungen.

Eine Erklärung für die in den beiden Sätzen beschriebenen Besonderheiten findet man in dem Auftreten „guter“ Quantenzahlen.

Sind zwei Operatoren vertauschbar (Gl. (14a)), so bezeichnet man ihre Eigenwerte  $g$  als „gute“ Quantenzahlen (Gl. (14b)). Ihre Bedeutung für die Quantenmechanik liegt darin, daß sie bestimmte Matrixelemente zum Verschwinden bringen (Gl. (14c)).

$$\mathbf{G} \mathbf{H} \Psi^* = \mathbf{H} \mathbf{G} \Psi^* \quad (14a)$$

$$\mathbf{G} \Psi_p^* = g_p \Psi_p^*; \quad \mathbf{G} \Psi_q^* = g_q \Psi_q^* \quad (14b)$$

$$\Psi_p^* \mathbf{H} \Psi_q^* = 0 \quad \text{für } g_p \neq g_q \quad (14c)$$

Setzt man für  $\mathbf{H}$  in Gl. (14c) den Operator der Übergangswahrscheinlichkeit  $\mathbf{H}^{(x)}$  von Gl. (10) ein, so folgt nach Gl. (6), daß alle Übergänge verboten sind, bei denen

[16] Hierzu ein Beispiel: Der Übergang 9 im  $AX_2$ -Schema von Abb. 6 ist nach Gl. (12) verboten, nach Gl. (13) jedoch scheinbar erlaubt.

[17] H. S. Gutowsky, D. W. McCall u. C. P. Slichter, J. chem. Physics 21, 279 (1953).

sich mindestens eine „gute“ Quantenzahl ändert. Bei magnetisch äquivalenten Kernen treten die Parameter für die gegenseitige Spinkopplung nur in der Form guter Quantenzahlen auf. Wegen der Differenzbildung bei der Berechnung der erlaubten Übergangsfrequenzen (Gl. (5)) können sich also diese Kopplungsparameter nicht im Spektrum auswirken.

Auch mit dem Hamiltonoperator sind einige Operatoren vertauschbar, z.B. der  $F_z$ -Operator des Gesamtspins (siehe Gl. (13)). Die Energiematrix ( $H_{pq}$ ) zerfällt daher in selbständige Untermatrizen für die einzelnen  $F_z$ -Werte.

Häufig hat das untersuchte Molekül Symmetrieelemente, und die Operatoren  $\mathbf{H}$  und  $\mathbf{H}^{(x)}$  sind dann mit gewissen Symmetrieelementen  $\mathbf{S}$  vertauschbar. Zu diesen lassen sich dann Symmetrieeigenwerte  $s$  als gute Quantenzahlen definieren, welche z.B. für symmetrische und antisymmetrische Funktionen die Werte  $+1$  bzw.  $-1$  haben.

Eine weitere gute Quantenzahl ist der „Partikelspin“  $I^*$ , den man durch Zusammenfassen einer Gruppe magnetisch äquivalenter<sup>[9]</sup> Kerne zu einer „Spinpartikel“<sup>[18b]</sup> erhält. Bei einer drehbaren Methylgruppe gibt es z.B. nur Zustände mit  $I^* = 3/2$  oder  $I^* = 1/2$ . Im Magnetfeld liegen daher zwei Molekülspezies vor, die sich durch Kernresonanz-Effekte nicht ineinander umwandeln können. Die Verhältnisse sind ähnlich wie für ortho- und para-Wasserstoff bei der „optischen“ Spektroskopie.

Wegen der Vertauschbarkeit von  $\mathbf{S}$  und  $\mathbf{I}^*$  mit  $\mathbf{H}^{(x)}$  gilt für erlaubte Übergänge zusätzlich zu Gl. (12) und (13) die Auswahlregel:

$$\Delta I^* = \Delta s = 0. \quad (15)$$

Da  $\mathbf{S}$  und  $\mathbf{I}^*$  auch mit dem Hamiltonoperator vertauschbar sind, verschwinden die Matrixelemente  $H_{pq}$  in allen Fällen, in denen für die beteiligten Funktionen die Bedingung (15) nicht erfüllt ist.

Für die Linienintensitäten gibt es noch eine einfache, aber sehr nützliche Summenregel (16). Sie nimmt Bezug auf das Energieniveauschema und setzt voraus, daß die Gesamtintensität für  $n$  Kerne (Spin  $= 1/2$ ) auf  $n2^{n-1}$  normiert ist<sup>[19]</sup>:

**Satz 3:** Die Summe der Intensitäten aller Übergänge, welche beim Zustand  $\Psi_t$  enden, unterscheidet sich von der Summe der Intensitäten aller Übergänge, die von  $\Psi_t$  ausgehen, genau um den zweifachen Wert der z-Komponente des Gesamtspins im Zustand  $\Psi_t$ .

$$\sum_q J_{qt} = \sum_p I_{tp} + 2 F_z(\Psi_t) \quad (16)$$

Über welche Indices  $q$  und  $p$  zu summieren sind, ergibt sich aus dem Energieniveauschema, wobei  $q$  höchstens  $\binom{n}{r-1}$  Werte und  $p$  höchstens  $\binom{n}{r+1}$  Werte durchläuft, mit  $r = 2 F_z(\Psi_t)$ .

[18a] Bei  $A_n$  beträgt die Spinkopplung zu allen (fiktiven) weiteren Kernen einheitlich Null.

[18b] D. R. Whitman, L. Onsager, M. Saunders u. H. E. Dobb, J. chem. Physics 32, 67 (1960).

[19] G. Glomousis u. J. D. Swalen, J. chem. Physics 36, 2077 (1962).

#### IV. Beispiele für einfache Spinsysteme

In der Meßanordnung, mit der die folgenden Spektren gemessen wurden, wurde die magnetische Feldstärke  $H$  variiert und die HF-Senderfrequenz  $\nu_0$  konstant gehalten.

##### a) Das AB-System

Abbildung 3 zeigt einige theoretisch berechnete Spektren für zwei gekoppelte nicht äquivalente Kerne. Das Energieniveauschema ist für die Grenzfälle AX und  $A_2$  angegeben. Die Gestalt des Spektrums hängt nur vom Verhältnis  $J_{AB}:\nu_0\delta_{AB}$  ab.

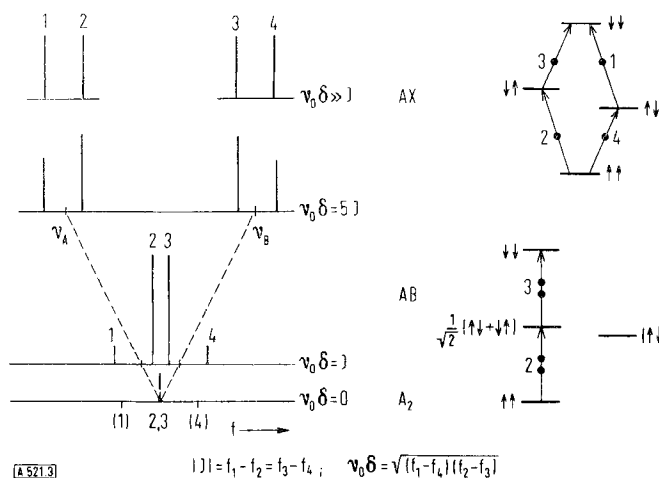


Abb. 3. Berechnete Spektren für das Zweispinsystem AB mit Niveauschema und für die Grenzfälle AX und  $A_2$  [20].

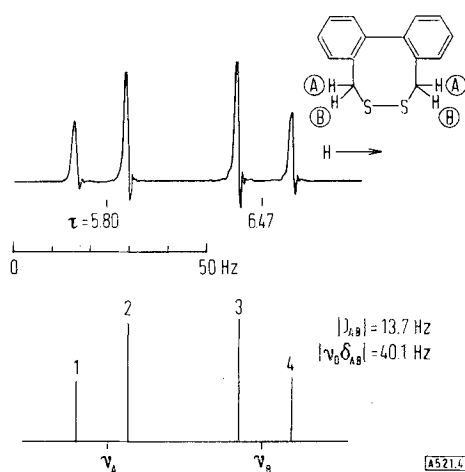


Abb. 4. Resonanz der Methylen-Protonen von 4,5;6,7-Dibenzo-1,2-dithiacyclooctadien [21] in  $CS_2$  bei  $\nu_0 = 60$  MHz und  $24^\circ C$ . ( $\delta = 0,67$  ppm;  $J = 13,7$  Hz.)

In dem starren Achtring sind die Protonen in sterisch verschiedenen Stellungen fixiert, und zwischen ihnen tritt eine Larmordifferenz von 40,1 und eine Spinkopplung von 13,7 Hz auf. Mit diesen Werten wurde das Kontrollspektrum (Abb. 4, unten) berechnet. (Die Resonanz der Protonen der o-Phenylreste liegt bei kleinerem Feld und ist nicht gezeigt [22].)

[20] Die Pfeile an den Energieniveaus zeigen die Spinorientierung an, wobei das statische Magnetfeld nach oben weist. Die Anzahl der an den Übergängen aufgereihten „Perlen“ entspricht der Intensität.

Im Protonenresonanzspektrum von 4,5;6,7-Dibenzo-1,2-dithiacyclooctadien [21] ergeben die Methylen-Protonen des Achtringes ein AB-Spektrum (Abb. 4).

##### b) Das $AB_2$ -System

Im Dreispinsystem  $AB_2$  (Abb. 5) gilt aus Symmetriegründen  $J_{AB} = J'_{AB}$ . Folglich sind die beiden B-Kerne magnetisch äquivalent [9] und bilden eine Spinpartikel

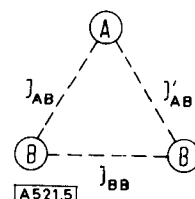


Abb. 5. Spinkopplungen im  $AB_2$ -System (schematisch).

mit den Möglichkeiten  $I_B^* = 1$  und  $I_B^* = 0$ . Die B-B-Kopplung bleibt unbeobachtbar (vgl. Abschn. IIIe, Satz 1), und das Energieniveauschema zerfällt vertikal in sechs und zwei Zustände (vgl. Abb. 6).

Im  $A_3$ -Grenzfall ( $\nu_0\delta_{AB} = 0$ ) ergibt sich eine weitere vertikale Unterteilung. Die „guten“ Quantenzahlen lauten dann:  $I_A^* = 3/2$ ,  $s_{23} = +1$  (Abb. 6, (a));  $I_A^* = 1/2$ ,  $s_{23} = +1$  (Abb. 6, (b)) und  $I_A^* = 1/2$ ,  $s_{23} = -1$  (Abb. 6, (c)) [23]. Die Kenntnis dieser Besonderheiten läßt auf folgende Eigenschaften des  $AB_2$ -Spektrums schließen:

1. Die Linie 3 muß infolge ihrer Isolierung invariant bleiben; sie hat stets die Frequenz  $\nu_A$  und die Intensität 1;
2. Die Linien 1, 2 und 8 werden bei Annäherung an

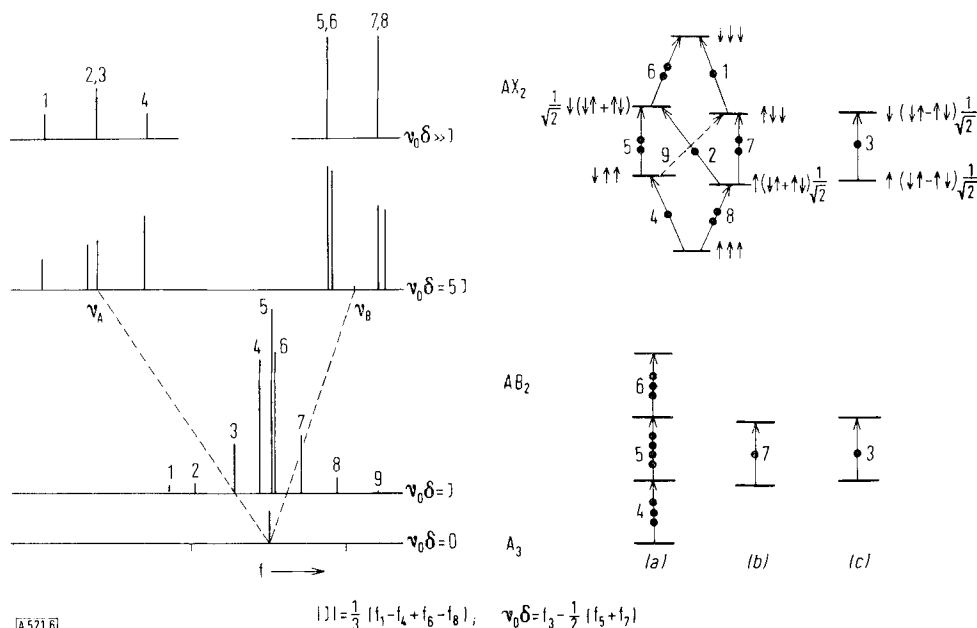


Abb. 6. Berechnete Spektren für das Dreispinsystem  $AB_2$  mit Niveauschema und Spektrum für die Grenzfälle  $AX_2$  und  $A_3$  [20].

[21] A. Lüttringhaus, U. Heß u. H. J. Rosenbaum, Chem. Ber., im Druck.

[22] Die Larmorfrequenzen sind im Spektrum in der dimensionslosen  $\tau$ -Skala relativ zum Signal des Tetramethylsilans angegeben, wobei  $\tau_i = 10 - \frac{10^6}{\nu_0} (\nu_i - \nu_{TMS})$  [ppm].

[23] Die Symmetrieoperation zum Eigenwert  $s_{23}$  ist  $P_{23}$ .

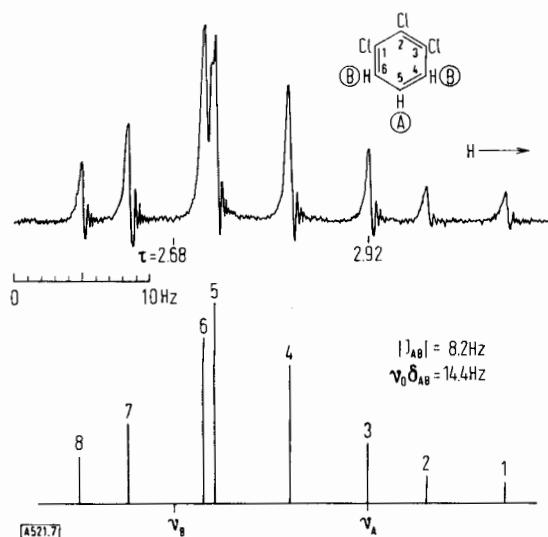


Abb. 7. Resonanz der Protonen von 1,2,3-Trichlorbenzol in  $\text{CCl}_4$  bei  $\nu_0 = 60 \text{ MHz}$  und  $24^\circ\text{C}$  als Beispiel für ein  $\text{AB}_2$ -Spektrum ( $\delta = 0.24 \text{ ppm}$ ;  $J = 8.2 \text{ Hz}$ ) [22].

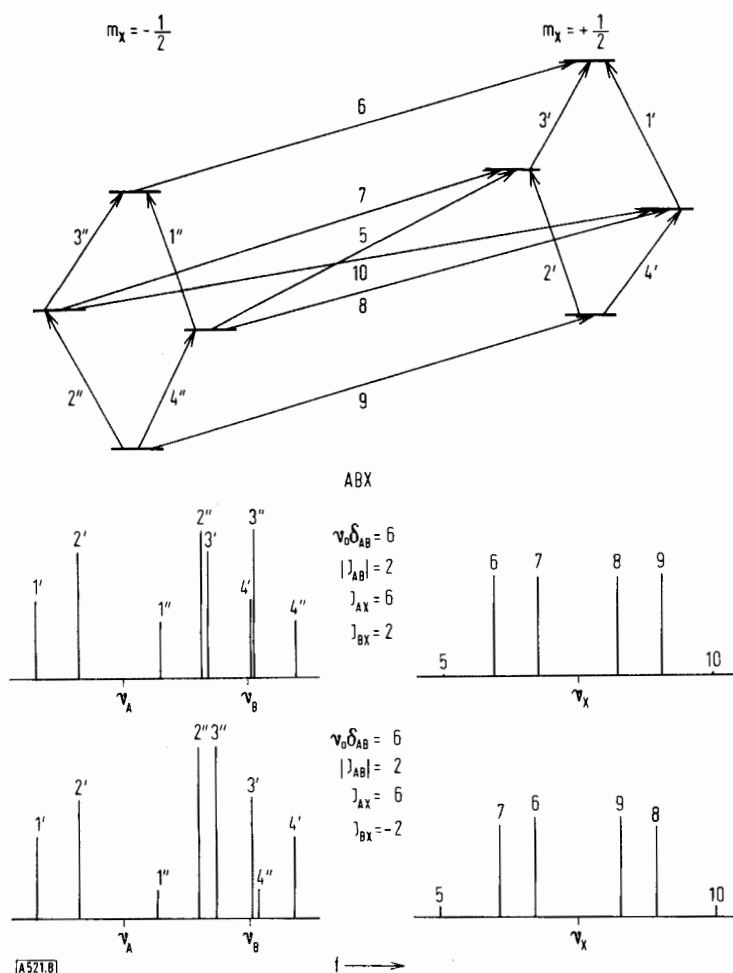


Abb. 8. Niveauschema und zwei berechnete Spektren für das Dreispinsystem  $\text{ABX}$ .  
An den beiden berechneten Spektren ist der Einfluß der Vorzeichen von  $J_{\text{AX}}$  und  $J_{\text{BX}}$  zu erkennen.

den  $\text{A}_3$ -Grenzfall immer schwächer und sind schließlich verboten; 3. Die „Kombinationslinie“ 9 ist besonders schwach, weil sie sowohl im  $\text{AX}_2$ - als auch im  $\text{A}_3$ -Grenzfall verboten ist.

Das  $\text{AB}_2$ -Spektrum hängt, abgesehen von Normierungsfaktoren, nur vom Verhältnis  $J_{\text{AB}} : \nu_0 \delta_{\text{AB}}$  ab. Berechnete  $\text{AB}_2$ -Spektren in Abhängigkeit von diesem Verhältnis findet man in der Literatur [24, 25]. Aus ihnen geht hervor, daß keine Linienüberschneidung auftritt, d.h. durch die Reihenfolge der Linien ist stets eine eindeutige Zuordnung gegeben.

Abbildung 7 zeigt das  $\text{AB}_2$ -Spektrum der Protonen von 1,2,3-Trichlorbenzol.

### c) Das $\text{ABX}$ -System

Neu gegenüber den vorangehenden Beispielen ist beim  $\text{ABX}$ -System erstens die Abhängigkeit des Spektrums von den relativen Vorzeichen der Spinkopplungsparameter  $J$ , zweitens das damit verknüpfte Problem der Linienzuordnung, und drittens die zur Vereinfachung führende Möglichkeit [14], das  $\text{ABX}$ -System in zwei  $\text{AB}$ -Untersysteme zu zerlegen. Das Energieniveauschema zerfällt dann in zwei Teile mit den Magnetquantenzahlen  $m_X = +1/2$  und  $m_X = -1/2$  (siehe Abb. 8). Nur die Übergänge des X-Kernes verbinden die beiden Teilschemata, welche sonst je ein  $\text{AB}$ -System darstellen, wie es in Abschnitt IVa behandelt wurde. Allerdings treten hier „effektive“ Larmorfrequenzen auf ( $\nu'_A, \nu'_B, \nu''_A, \nu''_B$ ), in welche die Spinkopplungen mit dem X-Kern in folgender Weise eingehen:

Teilsystem I ( $m_X = +1/2$ ):

$$\nu'_A = \nu_A + \frac{1}{2} J_{\text{AX}}; \quad \nu'_B = \nu_B + \frac{1}{2} J_{\text{BX}} \quad (17)$$

Teilsystem II ( $m_X = -1/2$ ):

$$\nu''_A = \nu_A - \frac{1}{2} J_{\text{AX}}; \quad \nu''_B = \nu_B - \frac{1}{2} J_{\text{BX}} \quad (18)$$

Bei der Auswertung des  $\text{ABX}$ -Spektrums können dem  $\text{AB}$ -Teil bereits alle Parameter entnommen werden. Die Bestimmungsgleichungen lauten:

$$|J_{\text{AB}}| = f'_1 - f'_2 = f'_3 - f'_4 = f''_1 - f''_2 = f''_3 - f''_4 \quad (19)$$

$$\nu_0 \delta_{\text{AB}} = \frac{1}{2} (D' + D'') \quad (20)$$

$$J_{\text{AX}} = f'_o - f''_o + \frac{1}{2} (D' - D'') \quad (21)$$

$$J_{\text{BX}} = f'_o - f''_o - \frac{1}{2} (D' - D'') \quad (22)$$

Die Abkürzungen haben folgende Bedeutung:

$$D' = \nu'_A - \nu'_B = \sqrt{(f'_1 - f'_4)(f'_2 - f'_3)} \quad (23)$$

$$D'' = \nu''_A - \nu''_B = \sqrt{(f''_1 - f''_4)(f''_2 - f''_3)} \quad (24)$$

[24] Bei Corio [4] findet man u.a. Tabellen für  $\text{AB}$ ,  $\text{AB}_2$ ,  $\text{AB}_3$  und  $\text{A}_2\text{B}_3$ , die größtenteils auch bei Strehlow [6b] abgedruckt sind.

[25] K. B. Wiberg u. B. J. Nist: The Interpretation of NMR Spectra. Benjamin, New York 1961. — Dieses Buch enthält Tabellen und Spektren für die Typen  $\text{AB}$ ,  $\text{AB}_2$ ,  $\text{AB}_3$ ,  $\text{AB}_4$ ,  $\text{A}_2\text{B}_3$  sowie eine Kollektion von Spektren, deren Gestalt von mehr als einem Parameter abhängt ( $\text{ABX}$ ,  $\text{ABC}$  und  $\text{A}_2\text{B}_2$ ).

$$f'_0 = \frac{1}{2}(\nu'_A + \nu'_B) = \frac{1}{2}(f'_1 + f'_4) = \frac{1}{2}(f'_2 + f'_3) \quad (25)$$

$$f''_0 = \frac{1}{2}(\nu''_A + \nu''_B) = \frac{1}{2}(f''_1 + f''_4) = \frac{1}{2}(f''_2 + f''_3) \quad (26)$$

Aus den Resonanzlinien des X-Kernes können zwei zusätzliche Größen berechnet werden:

$$J_{AX} + J_{BX} = f_6 - f_9 \quad (27)$$

$$J_{AX} - J_{BX} = \frac{1}{2\nu_0\delta_{AB}}(f_5 - f_{10})(f_7 - f_8) \quad (28)$$

Während der Kopplungsparameter  $J_{AB}$  nur dem Betrage nach für das Spektrum eine Rolle spielt, wirken sich die relativen Vorzeichen von  $J_{AX}$  und  $J_{BX}$  auf die Frequenzen und Intensitäten im gesamten Spektrum aus (siehe Abb. 8).

Das Protonenresonanzspektrum von 1,2,4-Trichlorbenzol (Abb. 9) scheint ein ABC-Spektrum zu sein, ist aber vom Typ ABM ( $\nu_0\delta_{AM} = 8,4$  J<sub>AM</sub>;  $\nu_0\delta_{BM} = 14,2$  J<sub>BM</sub>; vgl. Abschn. II). Für eine ABM-Analyse gibt es keine einfachen Bestimmungsgleichungen analog der für ABX-Systeme gültigen Gleichungen (19) bis (28). Deren ersatzweise Benutzung erwies sich jedoch als gute Näherung, denn es resultierten praktisch die gleichen Parameter wie bei einer exakten ABM-Analyse [26].

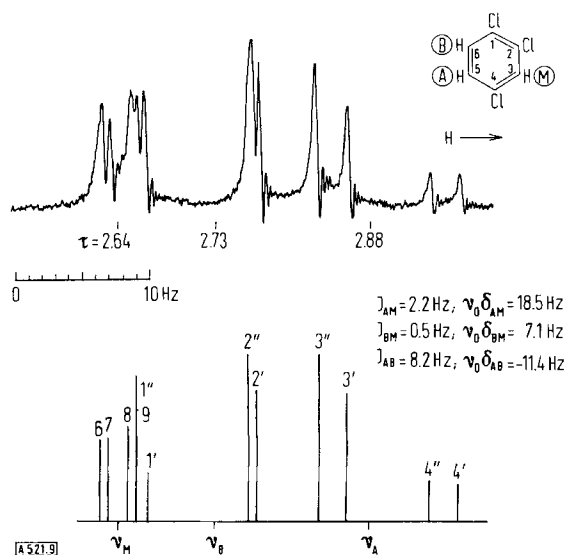


Abb. 9. Resonanz der Protonen von 1,2,4-Trichlorbenzol in  $\text{CCl}_4$  bei  $\nu_0 = 60$  MHz und  $24^\circ\text{C}$ . Das Spektrum ist vom Typ ABM und läßt sich näherungsweise als ABX-Fall analysieren [22].

## V. Methoden zur Analyse von NMR-Spektren

Die Aussagen, welche mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie über ein Molekül gemacht werden können, gründen sich gewöhnlich auf die Parameter der Abschirmung  $\sigma$  und der Spinkopplung  $J$ . Die Spektralanalyse, das Entnehmen der numerischen Werte dieser Größen aus den beobachteten Linienlagen, stellt also die Umkehrung des Problems dar, zu einem gegebenen Parametersatz das Spektrum zu berechnen (vgl. Abschn. IIIc). Das Schema (9) ist jetzt von rechts nach links zu

[26] G. Englert u. W. Brügel, unveröffentlicht.

durchlaufen, was bei den Schritten a und c möglich ist. Dagegen gibt es für die Umkehrung von Schritt b keine einfache Lösung. Um dieser Hauptschwierigkeit bei der Analyse komplizierter Spektren zu begegnen, wurden verschiedene Wege eingeschlagen. Die wichtigsten Verfahren werden im folgenden kurz beschrieben.

### a) Die Momentmethode

Für jedes Spektrum, von dem man die Frequenzabstände (zu einem beliebigen Bezugspunkt mit  $f_0$ ) und die Linienintensitäten bestimmt hat, lassen sich durch Summieren einfacher Produkte die „spektralen Momente“ berechnen [27]. Wie theoretisch gezeigt wurde [28], sind diese Momente mit Ausdrücken gleichzusetzen, welche die beteiligten Larmorfrequenzen und Kopplungsparameter enthalten. Die Momentmethode hat allen anderen Verfahren voraus, daß keine Linienzuordnung gebraucht wird. Sie hat den Nachteil, daß mit Ausnahme einfacher Spektrentypen keine vollständige Analyse möglich ist, weil nur solche Parameter bestimmt werden können, die explizit in den spektralen Momenten enthalten sind. Die Methode leistet aber ausgezeichnete Dienste, wenn z. B. in  $A_2B_2$ -Spektren nur die chemischen Verschiebungen gesucht sind (siehe Abschn. VI, Tab. 2), oder die Linien für andere Verfahren zu stark überlappen, z. B. in den Breitlinien-NMR-Spektren von Festkörpern.

### b) Die direkten Analysen

Einen sehr einfachen Fall stellen die „Multiplettspektren“ (first order spectra) z. B. des Typs  $A_rX_t$  mit magnetisch äquivalenten [9] Kernen dar. Die Kopplungsparameter sind aus der Multiplettaufspaltung und die Larmorfrequenzen aus den Multiplettzentren direkt ablesbar. Bei anderen direkten Analysen erhält man die Parameter durch Einsetzen der Linienfrequenzen in Bestimmungsgleichungen; diese Möglichkeit besteht bei den Typen AB,  $AB_2$  und ABX (siehe Abb. 3 u. 6 sowie Gl. (19) bis (21)) sowie bei den Typen  $A_2X_2$ ,  $A_2B_2$ ,  $A_2B_2X$  und  $AB_2X$  (siehe Tab.4).

### c) Die algebraischen Verfahren

Bei den algebraischen Verfahren [29–31] werden die Parameter aus den Lösungen eines Systems von Gleichungen berechnet. Ein solches Gleichungssystem ist jedem Eigenwertproblem bzw. seiner Säkulargleichung zuge-

[27] Das spektrale Moment  $n$ -ter Ordnung bezüglich einer Frequenz  $f_0$  ist definiert durch

$$\langle f^n \rangle = \frac{\sum_k (f_k - f_0)^n I_k}{\sum_k I_k}; \quad I_k = \text{Intensität.}$$

Für  $A_2B_2$ -Spektren mit  $f_0$  im Symmetriezentrum gilt dann z. B. [28]:

$$(\nu_0\delta_{AB})^2 = 4 \langle f^2 \rangle; \quad J_{AB}^2 + J'_{AB}^2 = \frac{\langle f^4 \rangle}{\langle f^2 \rangle} - \langle f^2 \rangle$$

[28] W. A. Anderson u. H. M. McConnell, J. chem. Physics 26, 1496 (1957).

[29] D. R. Whitmann, J. molecular Spectroscopy 10, 250 (1963).

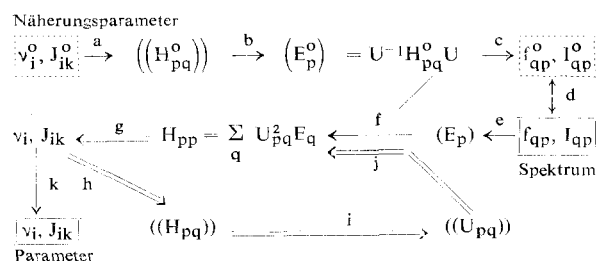
[30] W. Brügel, Th. Ankel u. F. Krückeberg, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 1121 (1960).

[31] S. Castellano u. J. S. Waugh, J. chem. Physics 34, 295 (1961).

ordnet (Viétscher Wurzelsatz). Weitere Gleichungen folgen aus den Invariantenregeln für unitäre Transformationen. Das Gleichungssystem wird numerisch gelöst, nachdem die experimentellen Energieeigenwerte eingesetzt sind. Die beobachteten Linienfrequenzen müssen also zuvor über das Energieniveauschema auf die Eigenwerte umgerechnet werden. Obwohl selbst für komplizierte Systeme wie  $\text{AB}_2\text{C}_2$  explizite Ausdrücke abgeleitet wurden<sup>[29]</sup>, blieb die praktische Anwendung im wesentlichen auf den Typ ABC beschränkt<sup>[30, 31]</sup>, da sich in den langen Gleichungen für größere Systeme die Meßfehler zu stark summieren.

#### d) Die Iterationsverfahren

Das folgende Schema zeigt das Prinzip eines „Iterationsverfahrens“<sup>[32, 33]</sup>. Zunächst wird ein genäherter Parametersatz ( $\nu_i^0, J_{ik}^0$ ) aufgestellt, z. B. durch Vergleich mit ähnlichen Substanzen, aus theoretischen Daten oder mittels einer vorläufigen Analyse. Mit diesen Parametern wird dann ein genähertes Spektrum berechnet (Schritte a, b, c) und die Linienzuordnung auf das experimentelle Spektrum übertragen (Schritt d). Damit können dann aus den experimentellen Frequenzen  $f_{qp}$  die Eigenwerte  $E_p$  bestimmt werden (Schritt e). Entscheidend ist nun die Rücktransformation dieser Eigenwerte auf die Matrixelemente  $H_{pp}$  (Schritt f). Dies gelingt näherungsweise durch Benutzung der unitären Transformationsmatrix  $U$ , mit welcher zuvor das Eigenwertproblem für die Näherungsparameter gelöst wurde, d. h.  $U$  ist gegeben durch die Matrix der genäherten Eigenvektoren.



Aus den Diagonalelementen  $H_{pp}$  wird dann ein Parametersatz ( $\nu_i, J_{ik}$ ) berechnet (Schritt g). Dieser ist besser als der genäherte Satz ( $\nu_i^0, J_{ik}^0$ ), weil die experimentellen Eigenwerte  $E_p$  richtiger als die Näherungswerte  $E_p^0$  sind. Für die neuen Parameter wird nun wieder das Eigenwertproblem gelöst (Schritte h, i) und mit den verbesserten Eigenvektoren  $U_{pq}$  erneut zurücktransformiert (Schritt j). Der Kreis g-h-i-j-g wird nun solange durchlaufen, bis keine weitere Verbesserung der Parameter mehr erreicht werden kann (Schritt k).

#### e) Die Anpassungsverfahren

Man kann bei jedem Spektrum versuchen, durch einfaches Probieren einen passenden Satz von Larmorfrequenzen und Spinkopplungskonstanten zu finden. Je

- [32] J. D. Swalen u. C. A. Reilly, J. chem. Physics 37, 21 (1962).  
 [33a] R. A. Hoffman u. S. Gronowitz, Arkiv Kemi 15, 45 (1959).  
 [33b] R. A. Hoffman, J. chem. Physics 33, 1256 (1960).

besser die Übereinstimmung der aus Versuchsparametern berechneten Frequenzen und Intensitäten mit dem experimentellen Spektrum ist, desto richtiger ist der benutzte Parametersatz (trial and error fitting). Von einem Analysen-Verfahren kann man erst sprechen, wenn systematisch vorgegangen wird, indem man z. B. eine Folge von theoretisch möglichen Spektren berechnet und die richtigen Parameter durch Interpolation findet. Dieses Verfahren funktioniert gut, wenn nur wenige unabhängige Parameter auftreten<sup>[4]</sup>, oder wenn eine Serie ähnlicher Spektren zu analysieren ist<sup>[34, 35]</sup>.

Bei einem anderen Verfahren<sup>[36]</sup> wird der richtige Parametersatz nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Zunächst verwendet man, wie in Abschnitt Vd beschrieben, einen Satz von Näherungsparametern, berechnet daraus ein theoretisches Spektrum und bestimmt numerisch partielle Ableitungen dieser genäherten Frequenzen nach den einzelnen Parametern. Die Abweichungen der berechneten Linienfrequenzen von den experimentellen Werten und die partiellen Ableitungen liefern die Korrekturen für die Näherungsparameter (Minimumsbedingung). Ähnlich wie bei der Newtonschen Tangentenmethode konvergieren die Werte gegen die richtigen, wenn die Ausgangswerte nicht zu falsch sind.

### VI. Vergleich verschiedener Analysen-Verfahren am Beispiel des $\text{A}_2\text{B}_2$ -Spektrums von o-Dichlorbenzol

Das Protonenresonanzspektrum von o-Dichlorbenzol (vgl. Abb. 10) wurde besonders oft und nach verschiedenen Verfahren analysiert. Aus Tabelle 1 folgt, daß die Spinkopplungsparameter nur auf 0,1 bis 0,2 Hz bestimmt werden konnten. Bei den Methoden nach<sup>[34, 35]</sup>,

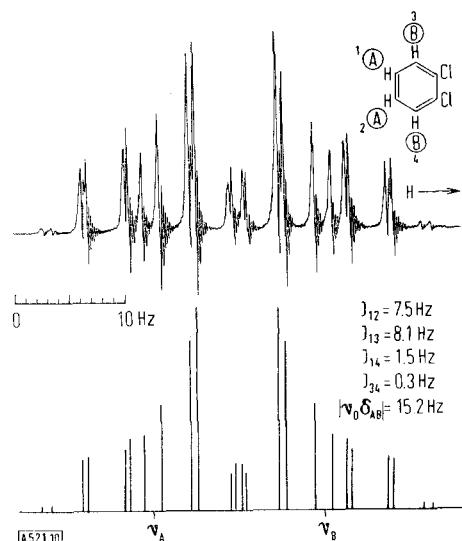


Abb. 10. Resonanz der Protonen von o-Dichlorbenzol in  $\text{CCl}_4$  bei  $\nu_0 = 60 \text{ MHz}$  und  $24^\circ\text{C}$  [45b].  
 (Zur Analyse dieses  $\text{A}_2\text{B}_2$ -Spektrums siehe Teil VI).

- [34] J. Martin u. B. P. Dailey, J. chem. Physics 37, 2594 (1962).  
 [35] M. Grant, R. C. Hirst u. H. S. Gutowsky, J. chem. Physics 38, 470 (1963).  
 [36] S. Castellano u. A. A. Bothner-By, J. chem. Physics 41, 3863 (1964).



38, 39] handelt es sich um exakte Analysen, welche bei fehlerfreien Linienfrequenzen völlig fehlerfreie Parameter liefern würden. Die Abweichungen in den Kopplungskonstanten sind also allein durch die begrenzte Meßgenauigkeit bedingt. Da stets gewisse Meßgenauigkeiten vorliegen, ist bei der Frage nach der geeignetsten Analyseverfahren auch der Einfluß zu berücksichtigen, den jeweils Meßfehler auf die Genauigkeit der Parameter haben.

Tabelle 1. Ergebnisse der Analyse unabhängig aufgenommener Spektren von o-Dichlorbenzol nach verschiedenen Methoden.

Lit.	$\nu_0$ (MHz)	Konz. (%)	$J_{12}$ (Hz)	$J_{13}$ (Hz)	$J_{14}$ (Hz)	$J_{34}$ (Hz)	$\nu_0 \delta$ (Hz)	$\delta$ (ppm)
[28]	30	100	—	$\leq 8,1$ [a] $\pm 1,0$	— [a]	—	7,8 $\pm 0,5$	0,26
[37]	40	100	8,3	8,3	1,7	0	10,1	0,252
[38]	56,4	100	7,7	7,9	1,6	0,5	14,60	0,259
[39]	60	100	7,44	8,17	1,61	0,36	15,23	0,254
[34]	60	$\leq 5$ [b]	7,5	7,9	1,7	0,5	16,16	0,286
[35]	60	95 [c]	7,5	8,1	1,5	0,3	15,80	0,263
Mittelwert (Zeile 3 bis 6):			7,54	8,02	1,60	0,42	—	—

[a]  $\sqrt{J_{13}^2 + J_{14}^2} = 8,1$  Hz [27]; [b] Mol-%, in Cyclohexan; [c] Vol-%, in Cyclohexan.

Tabelle 2. Ergebnisse der Spektrenberechnungen nach verschiedenen Methoden für das gleiche experimentelle o-Dichlorbenzol-Spektrum.

Methode	Iterations schritte	$\Delta f$ [41] (Hz)	$J_{12}$ (Hz)	$J_{13}$ (Hz)	$J_{14}$ (Hz)	$J_{34}$ (Hz)	$\nu_1 = \nu_2$ (Hz)	$\nu_3 = \nu_4$ (Hz)	$\nu_0 \delta$ (Hz)
Momentmethode[27]	0	—	—	$\leq 8,4$ [a]	[a]	—	—	—	15,3
Direkte	0	0,091	7,44	8,12	1,57	0,26	—	—	15,15
Analyse [42]	—	—	$\pm 0,20$	$\pm 0,20$	$\pm 0,20$	$\pm 0,20$	—	—	$\pm 0,20$
Algebraisch [39]	0	0,099	7,44	8,17	1,61	0,36	—	—	15,23
Iteration [44]	9	0,097	$\pm 0,05$	$\pm 0,05$	$\pm 0,05$	$\pm 0,05$	—	—	$\pm 0,05$
Anpassung [45a]	9	0,076	7,55	8,10	1,51	0,37	7,562	— 7,553	15,21
			$\pm 0,10$	$\pm 0,07$	$\pm 0,06$	$\pm 0,10$	$\pm 0,037$	$\pm 0,037$	$\pm 0,07$
			7,53	8,09	1,52	0,33	7,628	— 7,606	15,24
			$\pm 0,04$	$\pm 0,10$	$\pm 0,04$	$\pm 0,18$	$\pm 0,002$	$\pm 0,015$	$\pm 0,02$
Mittelwert (Zeile 2 bis 5):			7,49	8,12	1,55	0,33	—	—	15,18

[a]  $\sqrt{J_{13}^2 + J_{14}^2} = 8,4$  Hz

Tabelle 2 zeigt, daß diesbezüglich Unterschiede zwischen den Verfahren bestehen. Für die Werte von Tabelle 2 wurde in allen Fällen von demselben Spektrum<sup>[40]</sup> ausgegangen, gegebenenfalls ergänzt durch die gleichen Näherungsparameter<sup>[37]</sup>. Als Maßstab für die Güte der Analyse dient die Frequenzabweichung  $\Delta f$ <sup>[41]</sup> zwischen dem berechneten Kontrollspektrum und dem experimentellen Spektrum.

[37] J. A. Pople, W. G. Schneider u. H. J. Bernstein, Canad. J. Chem. 35, 1060 (1957).

[38] B. Dischler u. G. Englert, Z. Naturforsch. 16a, 1180 (1961).

[39] D. R. Whitman, J. chem. Physics 36, 2085 (1962).

[40] Dieses von Whitman [39] veröffentlichte Spektrum weist Frequenzunsicherheiten bis zu 0,2 Hz auf, was für den Test von Tabelle 2 erwünscht ist. Man erreicht heute bessere Genauigkeit, indem man das Spektrum mehrfach aufnimmt und die Auswertedaten mittelt.

[41] Bei t Linien ist der quadratisch gemittelte Fehler (r.m.s. error):

$$\Delta f = \left[ \frac{1}{t} \sum_{k=1}^t (f_k^{\text{exp}} - f_k^{\text{ber}})^2 \right]^{1/2}$$

[42] B. Dischler u. W. Maier, Z. Naturforsch. 16a, 318 (1961); B. Dischler, ibid. 20a, 888 (1965).

Zu den Zahlenwerten in Tabelle 2 ist zu erläutern:

Aus dem zweiten spektralen Moment<sup>[27]</sup> folgt ein recht zuverlässiger Wert für die Larmordifferenz  $\nu_0 \delta_{AB}$  und bei Hinzunahme des vierten Moments<sup>[27]</sup> ergibt sich  $J_{AB}^2 + J_{AB}^2 = 70,6$ . Daraus folgt  $J_{AB} = J_{13} = 8,0$  bis 8,3 Hz, falls man für  $J_{AB} = J_{14}$  einen Wert zwischen 1,5 und 2,5 Hz annimmt. Über die Größe von  $J_{AA} = J_{12}$  und  $J_{BB} = J_{34}$  sind mit der Momentmethode keine Aussagen zu erhalten.

Die direkte Analyse<sup>[38]</sup> wurde mit Bestimmungsgleichungen<sup>[42]</sup> ohne die Benutzung von Näherungsparametern

durchgeführt. Die Fehlergrenze entspricht der maximalen Frequenzabweichung zwischen experimentellem und berechnetem Spektrum.

Das Ergebnis der von Whitman<sup>[39]</sup> nach einem algebraischen Verfahren durchgeführten Analyse: Bei der Zuordnung der Linien wurden Summenregeln<sup>[43]</sup> für Frequenzen und Intensitäten angewendet. Die Abschätzung der Genauigkeit mit  $\pm 0,05$  Hz<sup>[39]</sup> ist sehr optimistisch.

Bei der Anwendung des Iterationsverfahrens NMRIT<sup>[44]</sup> wurde nach dem Schema in Abschnitt V d vorgegangen. Nach zwei Iterationen trat Divergenz ein, obwohl die Näherungsparameter (nach<sup>[37]</sup>) schon deutlich verbessert waren. Mit diesen verbesserten Werten wurde erneut gestartet und nach sieben Iterationen der endgültige Parametersatz erhalten. Die Fehlergrenzen wurden vom Programm berechnet unter der Annahme, daß die experimentellen Eigenwerte auf  $\pm 0,1$  Hz genau sind.

Auch beim Anpassungsverfahren LAOCOON II<sup>[45]</sup> wurde zunächst ein Vergleichsspektrum aus den Näherungsparametern (nach<sup>[37]</sup>) berechnet. Die richtig zugeordneten experimentellen Linienlagen wurden dann eingegeben, die erwartete

[43] Vgl. Satz 3 von Teil III e). Für Frequenzen gilt der triviale Satz: Der Abstand zweier Energieniveaus ist unabhängig von der Wahl der Übergänge. In Abb. 3 ist z.B.  $f_1 + f_4 = f_2 + f_3$ .

[44] Herr Dr. W. Brügel, Hauptlaboratorium BASF, Ludwigshafen/Rh., hat freundlicherweise die Analyse mit NMRIT [32] durchgeführt.

Konvergenz blieb jedoch aus. In einem zweiten Versuch wurden die vier innersten Linien, die besonders stark vom Vergleichsspektrum abwichen, weggelassen. Dies ergab nach fünf Schritten einen brauchbaren Parametersatz, mit dem dann unter Benutzung aller Linien in vier weiteren Schritten die endgültigen Werte berechnet wurden. Als Fehlergrenze gibt das Programm diejenige Parameteränderung an, bei welcher sich die mittlere Frequenzabweichung  $\Delta f$  [41] gerade verdoppeln würde. Diese „wahrscheinlichen“ Fehler hängen nur indirekt mit der Ungenauigkeit der Parameter zusammen, welche z.B. bei  $\nu_1$  etwa zehnmal größer ist.

Sowohl bezüglich  $\overline{\Delta f}$  [41] als auch im Vergleich mit den Mittelwerten von Tabelle 1 und 2 schneidet das Anpassungsverfahren am besten ab, d.h. daß zumindest bei diesem Beispiel nach LAOCOON II die Meßfehler optimal ausgemittelt werden. Dies ist insofern zu erwarten, als hierbei die Originalinformation der Linienlagen genau entsprechend ihrer Bedeutung für die einzelnen Parameter ausgewertet wird. Die direkte Analyse benutzt zwar auch unmittelbar die Linienlagen, aber — wie stets bei allgemeingültigen Bestimmungsgleichungen — sind die Gewichte starr und ungleich verteilt. Das analytische und das Iterationsverfahren verlieren bei der Umrechnung von Frequenzen auf Energieeigenwerte etwas von der ursprünglichen Genauigkeit.

Die nach den Verfahren [44] und [45a] aufgetretenen Konvergenzschwierigkeiten lassen es ratsam erscheinen, zweistufig vorzugehen: z.B. kann man nach dem einfachen direkten Verfahren [42] einen Parametersatz berechnen, den man für hohe Ansprüche noch mit der Anpassungsmethode [45a] verbessert.

Zu einer allgemeinen Beurteilung der Leistungsfähigkeit der einzelnen Analyseverfahren müßten natürlich viele Beispiele durchgerechnet werden.

## VII. Praktische Hinweise für die Analyse

### a) Gliederung nach Schwierigkeitsgraden

Die sehr unterschiedlichen mathematischen Anforderungen bei der Analyse der einzelnen Spektrentypen seien versuchsweise nach Schwierigkeitsgraden gegliedert. Tabelle 3 zeigt, nach welchen Kriterien die Unterteilung erfolgte, und Tabelle 4 bringt eine Auswahl durchgeführter Analysen.

Tabelle 3. Charakterisierung der Spektrenanalyse nach Schwierigkeitsgraden.

Schwierigkeitsgrad	I	II	III	IV	V	VI
Ohne Rechnung	+					
Direkt analysierbar	+	+	+	+		
Zuordnung erforderlich			+	+	+	+
Kontrollspektrum erforderlich				+	+	+
Schwierige Rechnung					+	+
Gute Näherungsparameter erforderlich						+

### b) Experimentelle Hilfsmittel

Die Isotopensubstitution ist auch für die NMR-Spektroskopie wirkungsvoll. Protonenresonanzspektren lassen sich so durch teilweise Deuterierung der Substanzen vereinfachen, denn die Linien der durch Deuterium er-

[45a] Herr Dr. H. Günther, Institut für Organische Chemie der Universität Köln, hat freundlicherweise die Analyse mit LAOCOON II [33] durchgeführt. (LAOCOON = Least-squares adjustment of calculated on observed NMR-spectra).

[45b] Herr Dr. H. Günther hat auch das abgebildete Spektrum von o-Dichlorbenzol zur Verfügung gestellt, welches mit einem Varian A 60-Spektrometer aufgenommen wurde.

Tabelle 4. Untersuchte Beispiele zu den einzelnen Schwierigkeitsgraden gemäß Tabelle 3.

Spektr- typ	Schwierig- keitsgrad	Analyse-methode			
		b) direkte Analysen c) algebraische Verfahren d) Iterationsverfahren e) Anpassungsverfahren *) Vereinfachung durch Zerlegung in Unterspektren (vgl. Abschn. IVc)			
		b)	c)	d)	e)
Multipletts	I	[17]			
AB	II	[46]			
AB <sub>2</sub>	II				[47, 4]
ABX	III	[48]			
AB <sub>2</sub> X	III	[49]			
A <sub>2</sub> X <sub>2</sub>	III	[50, 51]			
A <sub>2</sub> B <sub>2</sub>	IV	[38, 42]	[52, 39]	[33a]	[34, 35]
A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> X	IV	[38]*			[53]
ABU <sub>3</sub> X	IV	[14a]*			
ABC	V		[30, 31]	[54]	[55]
ABCX	V		[56]*		
ABCD	VI			[57]	[58, 36]
AB <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	VI				[36]

setzten Wasserstoffatome verschwinden, und die H-D-Spinkopplungskonstanten sind um den Faktor 0,154 kleiner als die entsprechenden H-H-Kopplungskonstanten.

Bei der Erhöhung der Meßfrequenz von 60 auf 100 MHz werden die Larmordifferenzen nahezu verdoppelt, während die Spinkopplungen gleich bleiben. Man nähert sich somit dem Fall der Multiplettspektren, welche leichter zu interpretieren und zu analysieren sind. Umgekehrt wird beim Übergang von 60 auf 15 MHz das Spektrum infolge der verkleinerten Larmordifferenzen komplexer. Dies ermöglicht oft, eine eindeutige Entscheidung zwischen mehreren Vorzeichenkombinationen bei den Spinkopplungen zu treffen [49]. Innerhalb gewisser Grenzen können die Larmordifferenzen auch durch Lösungsmiteleinfluß verändert werden [58], was bei systematischer Untersuchung eindeutige Vorzeichenbestimmungen für die Kopplungsparameter erlaubt [59].

[46] W. A. Anderson, *Physic. Rev.* 102, 151 (1956).

[47] E. L. Muettterties u. W. D. Phillips, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 322 (1957).

[48] H. S. Gutowsky, C. H. Holm, A. Saika u. G. A. Williams, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 4596 (1957).

[49] R. J. Abraham, E. O. Bishop u. R. E. Richards, *Molecular Physics* 3, 485 (1960).

[50] H. M. McConnell, A. D. McLean u. C. A. Reilly, *J. chem. Physics* 23, 1152 (1955).

[51a] G. W. Flynn u. J. D. Baldeschwieler, *J. chem. Physics* 38, 226 (1963).

[51b] G. W. Flynn, M. Matsushima, J. D. Baldeschwieler u. N. C. Craig, *J. chem. Physics* 38, 2295 (1963).

[52] B. D. Nageswara-Rao u. P. Venkateswarlu, *Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A* 54, 1 (1961).

[53] R. E. Richards u. T. Schaefer, *Proc. Roy. Soc. (London)*, Ser. A 246, 429 (1958).

[54] C. A. Reilly u. J. D. Swalen, *J. chem. Physics* 32, 1378 (1960).

[55] C. S. Johnson jr., M. A. Weiner, J. S. Waugh u. D. Seyferth, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 1306 (1961).

[56] W. Brügel, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 66, 159 (1962).

[57] C. A. Reilly u. J. D. Swalen, *J. chem. Physics* 34, 980 (1961).

[58] S. Clough, *Molecular Physics* 2, 349 (1959).

[59] H. Dreeskamp u. E. Sackmann, *Z. physik. Chem. N.F.* 34, 261 (1962).

Ein wichtiges Hilfsmittel ist die kernmagnetische Doppelresonanz (NMDR). Im Normalbetrieb benutzt man zur Aufnahme des Spektrums ein Hochfrequenzfeld  $H_1$ , dessen Feldstärke so klein gehalten wird, daß das Energieniveauschema stationär bleibt, und die Diracsche Störungstheorie gilt, nach welcher die Gleichungen (5), (6), (10) und (12) berechnet sind. Bei der Doppelresonanz wird parallel ein zweites Hochfrequenzfeld  $H_2$  eingestrahlt, dessen erheblich größere Feldstärke das Energieniveauschema ändert, sobald seine Frequenz  $\nu_2$  mit einer Resonanzlinie genau oder annähernd zusammenfällt.

Beim Experiment der „Spinentkopplung“<sup>[60,61]</sup> bringt man die von einem oder mehreren X-Kernen verursachte Multiplettaufspaltung zum Verschwinden, indem man die Larmorfrequenz  $\nu_X$  mit sättigender Feldstärke einstrahlt. Neben der Vereinfachung des Spektrums gibt die Spinentkopplung Aufschluß über die Zusammengehörigkeit bestimmter Linien.

Diese Zusammengehörigkeit von Linien untersucht man speziell beim „Störfeld-Experiment“<sup>[62]</sup>, bei dem permanent die Frequenz einer einzelnen Resonanzlinie eingestrahlt wird. Die Feldstärke muß groß genug sein, um die an der eingestrahnten Resonanz beteiligten Energieniveaus zu stören, und zwar je nach der Relaxationszeit a) energetisch<sup>[62]</sup> oder b) in den Besetzungszahlen<sup>[61, 63]</sup>. Man beobachtet dann, daß die Linien aller Übergänge, die bei diesen zwei Niveaus beginnen oder enden, im Fall (a) in zwei gleichstarke Komponenten aufspalten<sup>[62]</sup>, mit einem Störparameter, der praktisch linear von der Feldstärke  $H_2$  abhängt, oder im Falle (b) charakteristische Intensitätsänderungen erleiden<sup>[64]</sup>. Da man beim Störfeldexperiment erkennt, an welchen Linien die gleichen Niveaus beteiligt sind, bietet es Hilfen zu einer eindeutigen Linienzuordnung.

Aus der Beobachtung von Mehrquantenübergängen ( $\Delta m = 2, 3 \dots$ ), welche bei fast sättigender Intensität von  $H_1$  auftreten<sup>[65,66]</sup>, gewinnt man ebenfalls zusätzliche Informationen über das Energieniveauschema, die zur Entscheidung über relative Vorzeichen bei den Spinkopplungen benutzt werden können.

Im Protonenresonanzspektrum von gasförmigem 1,1-Difluoräthylen (unter 10 bis 26 atm) findet man scharfe und breite Linien<sup>[51a]</sup>, in Übereinstimmung mit theoretischen Rechnungen, welche eine Wechselwirkung zwischen den

Fluor-Kernspins und der Molekülrotation als Relaxationsmechanismus voraussetzen. Die unterschiedliche Linienbreite hilft entscheidend bei der Linienzuordnung, d.h. bei der Bestimmung relativer Vorzeichen von Spinkopplungsparametern<sup>[51]</sup>.

## VIII. Ausblick

Bei  $n$  Kernen vom Spin  $1/2$  wächst die Zahl der Energieniveaus mit  $2^n$  und die Zahl der Linien etwa mit  $n^3$  (siehe Tab. 5). Beim Übergang zu größeren Spinsystemen kann die rasch wachsende Zahl von Linien nicht

Tabelle 5. Zahlenangaben für zunehmend kompliziertere Spinsysteme mit Kernspin  $1/2$ .

Beispiel	A	AB	ABC	ABCD	—	—
Kerne	1	2	3	4	8	$n$
Parameter ( $\nu_i, J_{ik}$ ) [a]	1	3	6	10	36	$n + \binom{n}{2}$
Matrizelemente [b]	2	6	20	70	12870	$\sum_{i=0}^n \left[ \binom{n}{i} \right]^2$
Energieniveaus	2	4	8	16	256	$2^n$
erlaubte Übergänge [c]						
maximal	1	4	15	56	11440	$\sum_{i=0}^{n-1} \binom{n}{i} \binom{n}{i+1}$
minimal	1	2	5	10	186	$2^n - \binom{n}{g};$ $g = \frac{n}{2} \text{ od. } \frac{n-1}{2}$
Gesamtintensität normiert [d]	1	4	12	32	1024	$n 2^{n-1}$
experimentell	1	2	3	4	8	$n$

[a] Die Zahl der unabhängigen Parameter ist für  $n > 1$  jeweils um zwei kleiner, weil die Gestalt des Spektrums nur vom Verhältnis der Larmordifferenzen zu den Kopplungsparametern abhängt.

[b] In den Zahlen ist der Zerfall in Untermatrizen  $F_z$  berücksichtigt.

[c] Deren Anzahl ist wegen der Auswahlregel (15) variabel. Die Minimalzahl wird z.B. in Systemen  $A_n$  erreicht, die Maximalzahl in den oben angegebenen Beispielen.

[d] Die Normierung stammt von der Summenregel (vgl. Abschn. IIIe, Satz 3).

mehr aufgelöst werden, und außerdem nimmt die mittlere Linienintensität stark ab. Die Analyse wird damit sehr erschwert oder unmöglich. Es ist daher zu erwarten, daß die bisher behandelten kleineren Spinsysteme (siehe Tab. 4) weiterhin im Vordergrund stehen werden.

*Dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. R. Mecke, danke ich für seine Unterstützung. Die experimentellen Beispiele entstammen den am Institut durchgeführten Untersuchungen. Den Herren Dr. H. Friebohn und Dr. G. Englert danke ich für wertvolle Zusammenarbeit und Überlassung von Spektren (aufgenommen mit einem Varian DP 60 Spektrometer, Typ V 4302), den Herren Dr. W. Brügel, Ludwigshafen, und Dr. H. Günther, Köln, für die Durchführung der Testrechnungen zum o-Dichlorbenzol-Spektrum.*

Eingegangen am 9. Juli 1965

[A 521]

[60] A. L. Bloom u. J. N. Shoolery, Physic. Rev. 97, 1261 (1955).

[61] W. A. Anderson u. R. Freeman, J. chem. Physics 37, 85 (1962).

[62] R. Freeman u. W. A. Anderson, J. chem. Physics 37, 2053 (1962).

[63] R. A. Hoffman, B. Gestblom u. S. Forsen, J. chem. Physics 40, 3734 (1964).

[64] R. Kaiser, J. chem. Physics 39, 2435 (1963).

[65] K. A. McLauchlan u. D. H. Whiffen, Proc. chem. Soc. (London) 1962, 144.

[66] A. D. Cohen u. D. H. Whiffen, Molecular Physics 7, 449 (1964).