

- Int. Ed. Engl. 19, 697 (1980); L. Blum, A. H. Narten, Adv. Chem. Phys. 34, 203 (1976). Beispiel für die Kombination von Röntgen- und Neutronenbeugung zur Ermittlung der Paar-Korrelationsfunktionen in Acetonitril: H. Bertagnolli, M. Zeidler, Mol. Phys. 35, 177 (1978). Neuere Arbeit über flüssiges Wasser: E. Kalman, G. Palinkas, P. Kovacs, ibid. 34, 502; 525 (1977).
- [53] Das bekannteste auf der Hartree-Fock-Methode beruhende Verfahren zur Berechnung von (periodischen) Festkörperstrukturen trägt den Namen „Crystal Orbital“-Methode: G. Del Re, J. Ladik, G. Biczko, Phys. Rev. 155, 997 (1967); J. M. André, L. Gouverneur, G. Leroy, Int. J. Quantum Chem. 1, 451 (1967).
- [54] A. Karpfen, P. Schuster, Chem. Phys. Lett. 44, 459 (1976); A. Karpfen, Chem. Phys. 47, 401 (1980); A. Karpfen, P. Schuster, A. Beyer, Int. J. Quantum Chem., im Druck.
- [55] HF-Molekül: H. Lischka, J. Am. Chem. Soc. 96, 4761 (1974); Chem. Phys. Lett. 66, 108 (1979); P. Swanström, W. P. Kraemer, G. H. F. Dierksen, Theor. Chim. Acta 44, 109 (1977); R. J. Bartlett, G. D. Purvis III, Phys. Rev. A 20, 1313 (1979); H₂O-Molekül: B. J. Rosenberg, I. Shavitt, J. Chem. Phys. 63, 2162 (1975); B. J. Rosenberg, W. C. Ermler, I. Shavitt, ibid. 65, 4072 (1976); R. J. Bartlett, I. Shavitt, G. D. Purvis III, ibid. 71, 281 (1979); Polarisierbarkeit: H. J. Werner, W. Meyer, Mol. Phys. 31, 855 (1976).
- [56] K. P. Huber, G. Herzberg: Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules, Van Nostrand-Reinhold, New York 1979.
- [57] Die genaueste störungstheoretische Berechnung der Wechselwirkung zwischen zwei Wassermolekülen wurde von B. Jeziorski, M. Van Hemert, Mol. Phys. 31, 713 (1976) durchgeführt. Diese Arbeit enthält auch eine sehr genaue Hartree-Fock-Berechnung des Wasserdimers. Der Dispersionsbeitrag wurde mit einer Formel aus der Störungstheorie berechnet. Vernachlässigt wurden hingegen andere Beiträge der Elektronenkorrelation, wie die Veränderungen der Eigenschaften der Monomere, welche die Gesamtwechselwirkung nicht unwesentlich beeinflussen.
- [58] Eine empirische, sechsdimensionale Potentialfunktion für das Wasserdimer schlugen L. L. Shipman, H. A. Scheraga, J. Phys. Chem. 78, 909 (1974), vor. Sie wurde ausführlich getestet und gibt die bekannten, aus ab-initio-Rechnungen [31] und Mikrowellenspektrum [28] erhaltenen Befunde gut wieder: L. L. Shipman, J. C. Owicki, H. A. Scheraga, ibid. 78, 2055 (1974).
- [59] Energieaufteilung in den Komplexionen H₂O·Li⁺·OH₂ und HOH·F⁻·HOH: A. Karpfen, A. Beyer, P. Schuster, noch unveröffentlicht.
- [60] E. R. Dobbs, G. O. Jones, Rep. Prog. Phys. 20, 560 (1957).
- [61] G. K. Horton in M. L. Klein, J. A. Venables: Rare Gas Solids, Academic Press, London 1976, S. 87.
- [62] J. C. Slater: Quantum Theory of Molecules and Solids, McGraw-Hill, New York 1965, Vol. 2, S. 334 ff.
- [63] Von den zahlreichen Rechnungen an Dimeren und höheren Clustern von Be erwähnen wir neben [47] noch C. E. Dykstra, H. F. Schaefer, III, W. Meyer, J. Chem. Phys. 65, 5141 (1976); B. Liu, A. D. McLean, ibid. 72, 3418 (1980); R. A. Chiles, C. E. Dykstra, ibid. 74, 4544 (1981).
- [64] Die Strukturdaten von festem Fluorwasserstoff stammen aus M. Atoji, W. N. Lipscomb, Acta Crystallogr. 7, 173 (1954); M. W. Johnson, E. Sandor, E. Arzi, ibid. B 31, 1998 (1975).
- [65] D. Eisenberg, W. Kauzmann: The Structure and Properties of Water, Clarendon Press, Oxford 1969, S. 74.
- [66] J. B. Anderson, R. P. Anders, J. B. Fenn, Adv. Chem. Phys. 10, 275 (1966).
- [67] T. R. Dyke, G. R. Tomasevich, K. Klemperer, W. F. Falconer, J. Chem. Phys. 57, 2277 (1972).
- [68] J. A. A. Ketelaar: Chemische Konstitution, Vieweg, Braunschweig 1964, S. 184 ff.
- [69] F. Barsolo, R. G. Pearson: Mechanisms of Inorganic Reactions, 2. Aufl., Wiley, New York 1967, S. 81 ff.
- [70] V. Gutmann: The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions, Plenum Press, New York 1978.
- [71] Die kubisch-flächenzentrierte (fcc) und hexagonal dichteste (hcp) Kugelpackung weisen die gleiche Zahl an ersten und zweiten Nachbarn auf. Die weiter entfernten Nachbarn führen zu einer minimalen energetischen Bevorzugung der hcp-Struktur [48].

Kinetik intramolekularer Reaktionen aus Relaxationszeitmessungen

Von Joseph B. Lambert, Ronald J. Nienhuis und Joe W. Keepers^[*]

Neue analytische Methoden (21)

Die Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxationszeit (T_1) bietet eine Alternative zu den üblichen NMR-Linienformanalysen, um die Kinetik intramolekularer Reaktionen zu untersuchen; obendrein kann der durch NMR-Spektroskopie erfaßbare Bereich sowohl nach hohen als auch nach niedrigen Energiebarrieren hin ausgedehnt werden. Die Dipol-Dipol- und die Quadrupol-Relaxationszeiten sprechen auf sehr schnelle Vorgänge wie die Rotation von Methylgruppen an. Die Analyse der Relaxation im rotierenden Koordinatensystem ($T_{1\rho}$) gibt Information über die Kinetik vieler Prozesse, insbesondere über diejenigen, für die der dynamische Bereich zu schnell für Linienform-Methoden ist. Sättigungsübertragung und die Koaleszenz von Relaxationszeiten bei hohen Temperaturen können zur Bestimmung hoher Energiebarrieren genutzt werden. Die Möglichkeiten und Grenzen dieser Methoden werden beschrieben.

1. Einführung

Die NMR-spektroskopische Bestimmung der Kinetik und Energiebarrieren intramolekularer Prozesse wurde in den frühen fünfziger Jahren begonnen^[1]. Die Messung der Koaleszenztemperatur und die vollständige Linienformanalyse wurde in den sechziger Jahren Routine^[2]. Erst viel später gelang es, komplizierte Spinsysteme und Austauschphänomene auszuwerten. Über Probleme und Schwierigkeiten bei der Anwendung dieser Methoden, denen die Beobachtung der Koaleszenz chemischer Verschiebungen oder Kopplungskonstanten gemeinsam ist, wurde kürzlich in einem Über-

sichtsartikel kritisch berichtet^[3]. Die auf diese Weise bestimmbaren Geschwindigkeitskonstanten liegen im Bereich von ca. 10^{-4} s⁻¹; dies entspricht etwa dem Bereich der chemischen Verschiebungen in Hertz. Mit diesem Verfahren können Energiebarrieren zwischen ca. 4.5 und 27 kcal/mol bestimmt werden; Prozesse, die noch weniger Energie benötigen, sind in bezug auf die NMR-Zeitskala zu schnell. Diese intramolekularen Prozesse mit sehr niedrigen Barrieren wurden nur mit den aufwendigeren Mikrowellen- und Infrarot-techniken studiert. Um Vorgänge zu untersuchen, die bezüglich der NMR-Zeitskala zu langsam sind, werden klassische Methoden wie Racemisierung oder Epimerisierung notwendig.

Ein Nebenprodukt der die NMR-Spektroskopie revolutionierenden Fourier-Transform-Technik war, daß nun Instru-

[*] Prof. J. B. Lambert, Dr. R. J. Nienhuis, J. W. Keepers
Department of Chemistry, Northwestern University
Evanston, Illinois 60201 (USA)

mente zur Verfügung standen, mit denen Relaxationszeiten routinemäßig und genau gemessen werden konnten. Da die Relaxationszeiten größtenteils von der molekularen Beweglichkeit abhängen, bietet ihre Bestimmung eine Alternative zu Koaleszenzmessungen, um Information über die Kinetik intramolekularer Reaktionen zu erhalten. Je nach Art der Analyse kann der NMR-spektroskopisch erfaßbare Energiebereich nach oben oder unten ausgedehnt werden. Die Anwendungen sind noch immer nicht zahlreich, so daß die Grenzen der Relaxationsmethoden zur Bestimmung von Barrieren noch nicht klar sichtbar sind.

In diesem Beitrag werden wir eine ganze Reihe dieser Relaxationsmethoden untersuchen. Wir werden uns jedoch auf Messungen in flüssiger Phase beschränken; obwohl auch in fester Phase viele interessante Anwendungen existieren, sind die Prozesse und Probleme dort etwas verschieden. Besondere Beachtung werden wir Relaxationsmethoden schenken, mit der quantitative Ergebnisse für eine Kinetik erhalten werden können. Relaxationszeiten liefern jedoch auch qualitative Vorstellungen über komplexe molekulare Vorgänge wie Segmentbewegungen und intramolekulare sterische Effekte^[4], was besonders in biochemischen Systemen von Bedeutung ist.

2. Niedrige Energiebarrieren

Linienform-Aufspaltungen für austauschende Systeme mit Barrieren unter ca. 4.5 kcal/mol sind niemals gefunden worden. Diese Grenze ist einerseits durch den Siedepunkt des Kühlgases, das zum Erreichen der tiefen Temperaturen benötigt wird (Stickstoff, $K_p = -196^\circ\text{C}$, die Grenze liegt aber in der Praxis bei etwa -180°C), und andererseits auch durch Löslichkeiten und Schmelzpunkte der Lösungen bestimmt. Der erfaßbare Bereich wird durch steigende Feldstärken supraleitender Magneten ausgedehnt. Moderne Methoden (Rotation um den magischen Winkel = MAS = „magic angle spinning“) ermöglichen es auch, hochaufgelöste NMR-Spektren von Festkörpern zu registrieren; damit könnten eventuell auch tiefere Temperaturen und damit niedrigere Barrieren zugänglich sein^[5]. In diesem Abschnitt definieren wir „niedrige Barrieren“ als solche, die niedriger sind als die gegenwärtig für klassische Linienform-Techniken erreichbaren. Geschwindigkeitskonstanten von 10^8 – 10^{12} s^{-1} können auf diese Weise bestimmt werden.

2.1. Die Woessner-Methode für den dipolaren Relaxationsmechanismus

Für einen Kern mit dem Spin 1/2, der direkt an einen anderen Kern mit gleichem Spin gebunden ist, ist die Dipol-Dipol-Relaxation [$T_1(\text{DD})$] gewöhnlich der dominierende Mechanismus der Spin-Gitter-Relaxation (T_1). Zur Relaxation bei kleineren Molekülen kann die Spin-Rotation [$T_1(\text{SR})$] beitragen, und bei höheren Feldstärken kann die Anisotropie der chemischen Verschiebung [$T_1(\text{CSA})$] eine Rolle spielen. Die uns interessierenden molekularen Bewegungen beeinflussen jedoch die Dipol-Dipol-Relaxation, so daß dieser Beitrag von den anderen isoliert betrachtet werden muß. Die Frequenz dieser Bewegungen ist in der Größenordnung der Resonanzfrequenz ($\gamma B_0 \approx 10^8 \text{ s}^{-1}$) oder größer. Die gesamte Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 wird durch

die Summe der Kehrwerte der Einzelanteile gegeben [Gl. (1)].

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_1(\text{DD})} + \frac{1}{T_1(\text{andere})} \quad (1)$$

Darin repräsentiert $T_1(\text{DD})$ die Dipol-Dipol-Relaxationszeit, und $T_1(\text{andere})$ faßt alle anderen Beiträge zusammen. Die Abhängigkeit der Kern-Overhauser-Verstärkung ($\eta = \text{NOE} - 1$) von der Dipol-Dipol-Relaxation ermöglicht die direkte Bestimmung von $T_1(\text{DD})$ aus der beobachteten Gesamtrelaxation T_1 und η [Gl. (2), in der η für ^{13}C -Kerne, die durch Protonen relaxiert werden, maximal 1.988 werden kann].

$$T_1(\text{DD}) = T_1 \frac{\eta(\text{max})}{\eta} = T_1 \frac{1.988}{\eta} \quad (\text{für } ^{13}\text{C-H}) \quad (2)$$

Die Dipol-Dipol-Relaxation wird durch die zeitabhängige Reorientierung der magnetischen Dipole verursacht. Die molekulare Bewegung, die diese Relaxation hervorbringt, wird durch die Gesamt-Korrelationszeit τ_c beschrieben. Das ist die Zeit, in der das Molekül in Lösung um den Winkel 1 rad rotiert. Für ein komplexes Molekül wird die Rotation des ganzen Moleküls durch interne Rotationen überlagert, so daß τ_c eine zusammengesetzte Korrelationszeit repräsentiert. Wenn der Effekt eines speziellen Bewegungsanteiles, z. B. die Rotation einer Methylgruppe, isoliert betrachtet werden kann, wird die Bestimmung der Kinetik dieses Prozesses möglich. Woessner entwickelte schon 1962 den mathematischen Formalismus, um – in speziellen Fällen – die Rotation einer Methylgruppe unabhängig von der Gesamtbewegung zu beschreiben^[6]. Das war beinahe zehn Jahre bevor FT-NMR-Geräte verfügbar waren, die eine allgemeine Anwendung der Woessner-Theorie ermöglichen.

In den meisten Fällen wurde die Methylrotation anhand der ^{13}C -Relaxation studiert. Im Bereich der extremen Linienverschmälerung (extreme narrowing limit) hängt die Dipol-Dipol-Relaxationszeit für einen ^{13}C -Kern von der effektiven Korrelationszeit τ_c nach Gl. (3) ab:

$$1/T_1(\text{DD}) = n \gamma_C^2 \gamma_H^2 \hbar^2 r_{\text{CH}}^{-6} \tau_c \quad (3)$$

Darin ist n die Zahl der direkt an den relaxierenden ^{13}C -Kern gebundenen Protonen, γ_C und γ_H sind die ^{13}C - und ^1H -gyromagnetischen Verhältnisse, \hbar ist das Plancksche Wirkungsquantum geteilt durch 2π und r_{CH} ist die C–H-Bindungslänge. Wenn im Molekül als Ganzem eine isotrope Rotationsdiffusion ohne innere Rotation stattfindet, verhält sich die Korrelationszeit zum Gesamt-Diffusionskoeffizienten D wie Gl. (4):

$$\tau_c = 1/6 D \quad (4)$$

Der komplizierteste Fall einer anisotropen Bewegung wird als ellipsoides Taumeln mit verschiedenen Geschwindigkeiten um die drei Achsen beschrieben ($D_1 \neq D_2 \neq D_3$). Um die Analyse zu vereinfachen, mußte allerdings bei allen Anwendungen bis jetzt angenommen werden, daß die Bewegungen um zwei der ellipsoiden Achsen mit der gleichen Geschwindigkeit erfolgen. ($D_1 \neq D_2 = D_3$). In diesem Fall ist die Dipol-Dipol-Relaxation durch Gl. (5) gegeben:

$$\frac{1}{T_1(\text{DD})} = n \gamma_C^2 \gamma_H^2 \hbar^2 r_{\text{CH}}^{-6} \left[\frac{A}{6D_2} + \frac{B}{D_1 + 5D_2} + \frac{C}{4D_1 + 2D_2} \right] \quad (5)$$

Darin sind A , B und C geometrische Faktoren, die durch den Winkel Δ zwischen dem Vektor, der die Dipole verbindet (normalerweise die CH-Bindung), und der inneren Rotationsachse (C—CH₃), die mit der Hauptachse des molekularen Ellipsoids zusammenfällt, bestimmt werden. Die Winkel mit den anderen Ellipsoidachsen fallen heraus, wenn $D_2 = D_3$ ist. Die geometrischen Konstanten sind durch Gl. (6a)–(6c) gegeben:

$$A = 1/4 (3 \cos^2 \Delta - 1)^2 \quad (6a)$$

$$B = 3/4 \sin^2 2\Delta = 3 \sin^2 \Delta \cos^2 \Delta \quad (6b)$$

$$C = 3/4 \sin^4 \Delta \quad (6c)$$

Wir werden uns in diesem Artikel so eng wie möglich an die Notation von *Woessner* halten^[6], weil durch Änderung der Bezeichnung bei den Anwendungen viel Konfusion erzeugt wurde. Einzig Gl. (5), das ist *Woessners* Gl. (45), veränderten wir ein wenig: wir verwendeten D anstelle von R für die Diffusionskonstante (um Verwechslungen mit der Relaxationsgeschwindigkeit R zu vermeiden), und wir betrachteten zwei verschiedene Kerne (¹³C und ¹H). *Woessner* ging von einem Paar identischer Kerne aus; daher hatte er in seiner Gleichung γ^4 und $n=3/2$ anstelle von $\gamma_C^2 \gamma_H^2$ und n =Zahl der benachbarten Protonen. Die Größe in eckigen Klammern in Gl. (5) ist die Korrelationszeit τ_c für die anisotrope Bewegung des Moleküls. Ist die Bewegung isotrop, dann gilt $D_1 = D_2$, und der Klammerausdruck wird in Übereinstimmung mit Gl. (4) $1/6D$ (weil $A+B+C=1.0$).

Die innere Rotation einer Komponente, z. B. einer Methylgruppe, in einem Molekül ändert die effektive Korrelationszeit τ_c , während der Kernabstand C—H konstant bleibt. Wenn die innere Bewegung unabhängig von der Gesamtbewegung ist und die innere Rotation um die Hauptachse des Ellipsoids erfolgt, benötigt man nur einen zusätzlichen Diffusions-Term D_i (*Woessner* benutzte R_i) zur Diffusionskonstante D_1 um die Hauptachse. Was exakt zu addieren ist, hängt vom angenommenen Mechanismus der Methyl-Reorientierung ab. Liegt eine stochastische Diffusion vor (alle Rotationsorientierungen haben gleiche Wahrscheinlichkeit), dann wird D_1 in Gl. (5) durch $(D_1 + D_i)$ ersetzt, wobei D_i die Geschwindigkeit der internen Methyl-Diffusion in rad/s ist. Springt die Methylgruppe jedoch schnell von einer Position in die andere, so reduziert sich der Beitrag von D_i zum Nenner des C -Terms um $1/4$. D_i ist jetzt die Sprunghäufigkeit in Sprüngen pro s; sie muß mit einem statistischen Faktor a ($a=3/2$ für 120°-Sprünge bei einer dreifachen Barriere, $a=3$ für 60°-Sprünge bei einer sechsfachen Barriere und $a=1$ für den stochastischen Prozeß) multipliziert werden. Gl. (5) geht dann für die innere Rotation in Gl. (7) über:

$$\frac{1}{T_1^{\text{CH}_3}(\text{DD})} = n \hbar^2 \gamma_C^2 \gamma_H^2 r_{\text{CH}}^{-6} \left[\frac{A}{6D_2} + \frac{B}{D_1 + 5D_2 + aD_i} + \frac{C}{4D_1 + 2D_2 + amD_i} \right] \quad (7)$$

Darin ist für einen stochastischen Prozeß $n=3$ (für CH₃), $m=4$, $a=1$ und für einen r -fachen Methylsprung-Prozeß $n=3$ (für CH₃), $m=1$ und $a=r/2$.

Die Achse der inneren Rotation (C—CH₃) muß nicht unbedingt mit der Symmetrieachse des Ellipsoids zusammen-

fallen. *Woessner* et al.^[7] entwickelten später die exakte Gleichung für einen beliebigen Winkel α zwischen den Achsen. $T_1(\text{DD})$ wird dann durch die viel kompliziertere Gl. (8) beschrieben:

$$\frac{1}{T_1^{\text{CH}_3}(\text{DD})} = n \gamma_C^2 \gamma_H^2 \hbar^2 r_{\text{CH}}^{-6} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{A1}{6D_2} + \frac{A2}{6D_2 + aD_i} + \frac{A3}{6D_2 + amD_i} + \frac{B1}{D_1 + 5D_2} + \frac{B2}{D_1 + 5D_2 + aD_i} + \frac{B3}{D_1 + 5D_2 + amD_i} + \frac{C1}{4D_1 + 2D_2} + \frac{C2}{4D_1 + 2D_2 + aD_i} + \frac{C3}{4D_1 + 2D_2 + amD_i} \right) \right] \quad (8)$$

Darin ist $n=3$ für CH₃, und die neun Konstanten werden durch Gl. (9) gegeben.

$$\begin{aligned} A1 &= 1/8 (1 - 3 \cos^2 \alpha)^2 (3 \cos^2 \Delta - 1)^2 \\ A2 &= 9/16 \sin^2 2\alpha \sin^2 2\Delta \\ A3 &= 9/16 \sin^4 \alpha \sin^4 \Delta \\ B1 &= 3/8 \sin^2 2\alpha (3 \cos^2 \Delta - 1)^2 \\ B2 &= 3/4 (\cos^2 2\alpha + \cos^2 \alpha) \sin^2 2\Delta \\ B3 &= 3/4 (\sin^2 \alpha + 1/4 \sin^2 2\alpha) \sin^4 \Delta \\ C1 &= 3/8 \sin^4 \alpha (3 \cos^2 \Delta - 1)^2 \\ C2 &= 3/4 (\sin^2 \alpha + 1/4 \sin^2 2\alpha) \sin^2 2\Delta \\ C3 &= 3/16 [(1 + \cos^2 \alpha)^2 + 4 \cos^2 \alpha] \sin^4 \Delta \end{aligned} \quad (9)$$

Wenn $\alpha=0$ ist, werden die Koeffizienten $A2$, $A3$, $B1$, $B3$, $C1$ und $C2$ null, und die restlichen drei Koeffizienten $A1$, $B2$ und $C3$ gehen in die Größen $2A$, $2B$ und $2C$ in Gl. (7) über. Der Faktor 2 zwischen den beiden Koeffizientengruppen in den Gleichungen (7) und (8) beruht auf dem Faktor $1/2$ in der eckigen Klammer der Gl. (8). Wie in allen anderen Ausdrücken in diesem Beitrag repräsentieren die Klammerausdrücke die effektive Korrelationszeit τ_c . In der isotropen Näherung ($D_1 = D_2$) enthält der Nenner jedes Teiles des Ausdrucks für die Korrelationszeit in Gl. (8) die Größe $6D$ anstelle der Kombination von D_1 und D_2 .

Bis heute wurde, von ganz wenigen Ausnahmen abgesehen^[8,9], in allen Anwendungen die isotrope Näherung benutzt. Normalerweise wird auch $\alpha=0$ gesetzt. Es besteht bisher noch keine Einigkeit, ob der stochastische Prozeß oder das Sprungmodell für die Rotation von Methylgruppen in Frage kommt. Mehrere Gruppen haben eines der Modelle benutzt, einige auch beide^[10,11]. Da die Näherungen $D_1 = D_2$ und $\alpha=0$ so verbreitet sind, ist es nützlich, die spezifischen Gleichungen dafür anzugeben. Für den dreifachen Methylsprung ($a=3/2$ und $m=1$) gilt dann Gl. (10a),

$$\frac{1}{T_1^{\text{CH}_3}(\text{DD})} = 3 \gamma_C^2 \gamma_H^2 \hbar^2 r_{\text{CH}}^{-6} \left[\frac{A}{6D} + \frac{B+C}{6D + 3/2 D_i} \right] \quad (10a)$$

worin D_i die Sprunghäufigkeit der Methylgruppe ist. Für die stochastische Diffusion ($a=1$ und $m=4$) gilt Gl. (10b),

$$\frac{1}{T_1^{\text{CH}_3}(\text{DD})} = 3 \gamma_C^2 \gamma_H^2 \hbar^2 r_{\text{CH}}^{-6} \left[\frac{A}{6D} + \frac{B}{6D + D_i} + \frac{C}{6D + 4D_i} \right] \quad (10b)$$

worin D_i die Diffusionsgeschwindigkeit der Methylgruppe ist.

In einigen wenigen Fällen, wo der Gesamtdiffusionskoeffizient D bekannt ist, sind in den Gl. (10a) und (10b) alle Größen außer D_i bekannt. Damit ist D_i direkt zugänglich. Normalerweise wird jedoch D durch Gl. (3) und (4) aus $T_1(\text{DD})$ eines Kohlenstoffatoms im starren Molekülteil be-

stimmt, dessen Korrelationszeit der Diffusionskorrelationszeit des ganzen Moleküls entspricht. Folglich muß man für das ganze Verfahren zwei Dipol-Dipol-Relaxationszeiten messen – eine, die der molekularen Gesamtdiffusion D entspricht, die andere, die sich aus der Superposition der Gesamtdiffusion und der inneren Rotation der Methylgruppe D_i ergibt. Die zweite Größe wird dann mittels der Woessner-Gleichung, z. B. Gl. (10a) oder Gl. (10b), ermittelt.

Wenn $\alpha \neq 0$ ist, muß sein Wert durch Analyse der entsprechenden molekularen Geometrie erhalten werden. Eine Näherung besteht in der Variation von α , um die experimentellen Relaxationszeiten optimal wiederzugeben^[8]. Eine anisotrope molekulare Gesamtbewegung kann in ähnlicher Weise berücksichtigt werden^[8]. In diesem Fall gibt es drei unbekannte Diffusionsgrößen in Gl. (7) und (8), nämlich D_1 , D_2 und D_i . In dem Verfahren von *Platzer* wird D_2 und das Verhältnis $\sigma = D_1/D_2$ zur Wiedergabe der experimentellen Relaxationszeiten der Kohlenstoffatome im starren Molekülteil optimiert. D_i wird dann aus Gl. (7) erhalten. Unter Berücksichtigung der anisotropen Bewegung wurden Barrieren der Methylgruppenrotation erhalten, die sich kaum von denen unterscheiden, die unter Annahme isotroper Beweglichkeit berechnet worden sind^[8,9]. Damit scheinen die von anderen Autoren durchgeführten Berechnungen, die von isotropen Bewegungen ausgehen, gerechtfertigt.

Um D_i in die Barriere der Methylgruppenrotation V_0 umzurechnen, muß diese Größe als Funktion der Temperatur gemessen werden. Eine Arrhenius-Auftragung nach Gl. (11) würde dann V_0 aus dem Anstieg ergeben.

$$D_i = D_{i0} \exp(-V_0/RT) \quad (11)$$

Bis jetzt sind jedoch nur wenige Relaxationszeiten als Funktion der Temperatur gemessen worden, um diese Gleichung anzuwenden^[13]. Die Bestimmung der Relaxationszeiten und der Kern-Overhauser-Effekte (NOE) ist extrem zeitraubend, und es sind mindestens drei Temperaturen für eine vernünftige Arrhenius-Auftragung nötig. Die Barriere V_0 kann jedoch nach Gl. (11) aus D_i berechnet werden, wenn D_{i0} bekannt ist^[12]. Diese Größe ist die Sprunghäufigkeit oder Diffusionsgeschwindigkeit einer frei rotierenden Methylgruppe (V_0); sie ist durch Gl. (12) gegeben:

$$D_{i0} = (kT/I)^{1/2} = 0.89 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} \text{ (40 °C)} \quad (12)$$

Darin ist I das Trägheitsmoment der Methylgruppe.

2.2. Anwendungen der Woessner-Methode

Obwohl *Woessner* seine Theorie zur Überlagerung der Methylgruppenrotation und der Gesamtbewegung schon 1962 beschrieben hatte, erschienen die ersten quantitativen Anwendungen erst zu Beginn der siebziger Jahre. Es waren vor allem *Grant et al.*, die eine große Zahl verschiedener Verbindungsklassen studierten. In einer der ersten Publikationen^[14] beschrieben sie die Untersuchung von *o*-Xylol, und sie bestimmten die Barriere der Methylgruppenrotation zu etwa 1.4 kcal/mol. Die Rotationsbarrieren von Verbindungen wie Aceton, Dimethylsulfoxid, Essigsäuremethylester und *tert*-Butylchlorid wurden dann von *Grant et al.* mit anderen, bekannten Barrieren verglichen^[14]. Schließlich untersuchten sie eine große Serie aromatischer^[12,15] und olefini-

Tabelle 1. Rotationsbarrieren (kcal/mol) von Methylgruppen, bestimmt nach dem Woessner-Verfahren für Dipol-Dipol-Relaxation.

| Verbindung | V_0 [a] | V_0 [b] | Lit. |
|---|------------------|------------------|---------|
| Aromatische Systeme | | | |
| <i>o</i> -Xylol | 1.4 | | [13] |
| Hemimellitol (1,2,3-Trimethylbenzol) | | | [15] |
| 1,3-Methyl | 1.45 | | |
| 2-Methyl | frei | | |
| Isodurol (1,2,3,5-Tetramethylbenzol) | | | [15] |
| 1,3-Methyl | 1.55 | | |
| 2-Methyl | frei | | |
| 1-Methylnaphthalin | 2.1 | | [12] |
| 1,4-Dimethylnaphthalin | 2.2 | | [12] |
| 1,8-Dimethylnaphthalin | 2.8 | | [12] |
| 7,12-Dimethylbenz[a]anthracen | | | [12] |
| 7-Methyl | <0.4 | | |
| 12-Methyl | >4.4 | | |
| <i>p</i> -X-Toluol | | | [19] |
| X = NO ₂ | 1.1 | 0.9 | |
| X = (CO)CH ₃ | 1.0 | 0.9 | |
| X = Cl | 1.1 | 1.0 | |
| X = H | 0.5 [c] | 0.4 [c] | |
| X = OCH ₃ | 0.9 | 0.75 | |
| X = NH ₂ | 0.9 | 0.7 | |
| X = H | 0.0 [d] | | [9] |
| Perfluortoluol | 1.4 [e] | 1.3 [e] | [24] |
| Benzofuran [f] | | | [8] |
| 2-Methyl | | 2.0 [c], 1.8 [d] | |
| 3-Methyl | | 1.6 | |
| 4-Methyl | | 0.7 | |
| 5-Methyl | | frei | |
| 6-Methyl | | 0.9 | |
| 7-Methyl | | 0.8 | |
| Carbonyl-Systeme | | | |
| CH ₃ (CO)CH ₃ | 0.9 | | [14] |
| CH ₃ CO ₂ CH ₃ | 0.7 | | [14] |
| CH ₃ (SO)CH ₃ | 2.2 | | [14] |
| Olefine | | | |
| <i>trans</i> -2-Buten | 1.7 | | [16] |
| | 1.9 | 1.6 | [19] |
| <i>cis</i> -2-Buten | 0.6 | | [16] |
| | 0.7 | 0.55 | [19] |
| 2-Methylpropen | 1.9 | | [16] |
| 2-Methylbuten | | | [16] |
| 1-Methyl | 1.9 | | |
| 2a-Methyl | 1.4 | | |
| 4-Methyl | 0.7 | | |
| 2,3-Dimethylbuten | 2.1 | | [16] |
| <i>trans</i> -1-X-Propen [g] | | | [19] |
| X = NO ₂ | 1.9 (1.4) | 1.8 (1.3) | |
| X = CN | 2.3 (1.7) | 1.9 (1.6) | |
| X = SCH ₃ | 1.8 (1.1) | 1.7 (1.0) | |
| X = OCH ₃ | 2.0 (0.9) | 1.9 (0.8) | |
| X = N(CH ₃) ₂ | 1.5 (0.9) | 1.4 (0.75) | |
| Gesättigte Systeme | | | |
| CH ₃ CCl ₃ | 2.9 | | [14] |
| (CH ₃) ₂ CCl | 3.5 | | [14] |
| CH ₃ O(CO)CH ₃ | 1.1 | | [14] |
| (3) | >4.5 | | [11] |
| (4) CH ₃ -A | 1.7 | 1.8 | [11] |
| CH ₃ -B | frei | frei | [11] |
| (5) CH ₃ -A | 2.5 | 2.7 | [11] |
| CH ₃ -B | frei | frei | [11] |
| Cholesterylchlorid, C-19 | 2.6 [h] | | [10,18] |
| Cholesterylacetat, C-19 | 3.0 [h] | | [10] |
| Androstan-Derivate [i] | | | |
| 2-β-OH, C-18 | | 2.8 | |
| C-19 | | 2.7 | |
| 2-C=O, C-18 | | 2.8 | |
| C-19 | | 2.6 | |
| 3-β-OH, C-18 | | 2.7 | |
| C-19 | | 2.0 | |
| 3-α-OH, C-18 | | 2.8 | |
| C-19 | | 2.1 | |
| 3-C=O, C-18 | | 2.7 | |
| C-19 | | 2.3 | |
| Campher [j] | | | |
| 8-Methyl | 2.7 [e], 2.8 [k] | | [13] |
| 9-Methyl | 2.6 [e], 2.6 [k] | | |
| 10-Methyl | 2.3 [e], 2.7 [k] | | |

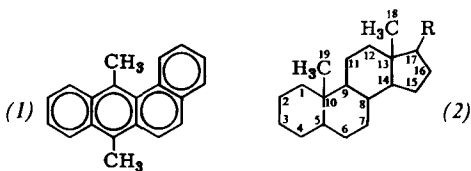
Tabelle 1. Fortsetzung.

| Verbindung | V_0 [a] | V_0 [b] | Lit. |
|------------------------------|-----------|-----------|------|
| Campher | | | [20] |
| 8-Methyl | 2.6 [d] | | |
| 9-Methyl | 2.4 [d] | | |
| 10-Methyl | 2.5 [d] | | |
| 2-Methyl-2-adamantanol | 2.8 | | [20] |
| 2-Brom-2-methyladamantan [l] | 3.1 | | [20] |
| (6) [m] | | | [21] |
| 7-Methyl | | 2.1 | |
| 8-Methyl | | 2.6 | |
| 9-Methyl | | 2.6 | |

[a] Methylsprung-Modell. [b] Modell der stochastischen Diffusion. [c] Isotrope Berechnung. [d] Anisotrope Berechnung. [e] E_a wurde nach einer Arrhenius-Auftragung berechnet. [f] Di-, Tri- und Tetramethylbenzofurane siehe [8]. [g] In Klammern Werte für *cis*-Derivate. [h] Modell nicht spezifiziert. [i] Berechnet aus den berichteten Lebensdauern ($\tau_i = 1/6 D_i$) nach der Formel $\tau_i^{-1} = 6 D_{i0} e^{-V_0/RT}$, $D_{i0} = 0.89 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$, V_0 -Werte anderer Androstan-Derivate sowie von Cholesterol, *trans*-5 α - und *cis*-5 β -Cholestanol siehe [17]. [j] V_0 -Werte wurden auch für Borneol, α -Pinen, Isopinocampheol, Isoborneol, Fenchon und β -Fenchol bestimmt; siehe [13] und [20]. [k] V_0 berechnet aus den Gleichungen (11) und (12). [l] V_0 -Werte weiterer Methyl-substituierter Adamantan-Derivate siehe [20]. [m] V_0 -Werte für analoge Methylencarbonyl- und Dicarbonylverbindungen siehe [21].

scher^[16] Systeme. Die Barrieren sind in Tabelle 1 aufgeführt.

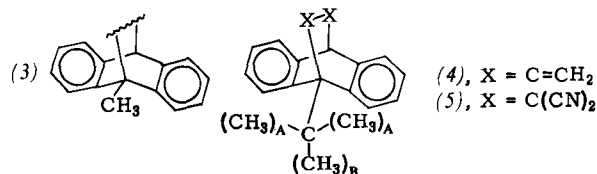
Grant et al. fanden einen interessanten sterischen Effekt im 7,12-Dimethylbenz[a]anthracen (1), bei dem die Symmetrie der Substitution eine Rolle spielt: die sterische Hinderung der Methylgruppe in der 12-Position erhöht die Barriere so weit, daß sie mit der Woessner-Methode nicht mehr erfassbar ist; die 7-Methylgruppe, zu der die beiden *peri*-ständigen Wasserstoffatome fast symmetrisch angeordnet sind, verhält sich hingegen fast wie ein freier Rotor.



Das Studium gesättigter Systeme begann mit einer sorgfältigen Untersuchung der Steroide durch ApSimon et al.^[17]. Obgleich die Autoren nur Lebensdauern (das Sechsfache des Kehrwerts der Diffusionsgeschwindigkeit) bestimmten, können diese Werte durch die Gl. (4), (11) und (12) leicht in Barrieren umgerechnet werden. Einzelne Werte früherer Studien können ähnlich behandelt werden^[18]. Die meisten Rotationsbarrieren von Methylgruppen in Steroiden (2) liegen nahe bei 2.8 kcal/mol. Die Barriere wird durch die sterische Umgebung der Methylgruppe beeinflusst. Die Unterschiede zwischen den Methylgruppen C-18 und C-19 werden durch die Zahl der *syn*-axialen CH₃-H-Wechselwirkungen verständlich. Der Ersatz einer CH₂-Gruppe, die eine solche *syn*-axiale Wechselwirkung mit einer Methylgruppe aufweist, durch eine CO-Gruppe beeinflusst die Rotationsbarriere stark^[17].

Axelson und Holloway^[11] studierten eine Reihe von 9,10-Addukten von 9-Methyl- und 9-*tert*-Butylantracen (3) bzw. (4) und (5). Die Rotationsbarriere der 9-Methylgruppe in Verbindungen vom Typ (3) war stets zu groß, um nach der Woessner-Methode erfaßt werden zu können, d. h. es konnten nur untere Grenzwerte, z. B. >4.5 kcal/mol, bestimmt werden. Die *tert*-Butylgruppen in (4) bzw. (5) enthalten zwei

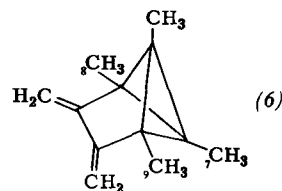
Sorten von Methylgruppen: Die eine Methylgruppe (CH₃-B) zeigt in jedem Fall zu kleine Barrieren für die Woessner-Methode – ihre Rotation wird als frei angesetzt. In einigen Fällen (siehe Tabelle 1) wurden Barrieren von ca. 2.0 kcal/mol für die beiden anderen Methylgruppen erhalten.



In einer bereits erwähnten Arbeit bestimmte Platzter die Barrieren einer ganzen Reihe Methyl-substituierter Benzofurane^[8]. Der größere Wert dieser Studie ist jedoch darin zu sehen, daß hier eine praktikable Methode zur Durchführung einer anisotropen Analyse vorgestellt wird.

Wir bestimmten die Rotationsbarrieren in einer großen Zahl von *p*-Toluol-Derivaten sowie von *cis*- und *trans*-substituierten Propenen^[19]. Es sollten die Faktoren analysiert werden, die die Rotation einer Methylgruppe an einem trigonalen Kohlenstoffatom bestimmen. Eine schlechte Korrelation der Barrieren mit σ_R eliminiert auf Resonanz beruhende Phänomene wie die Hyperkonjugation. Die entscheidende Rolle scheint die Polarität eines Substituenten, repräsentiert durch σ_1 , zu spielen. In *cis*-Propen-Derivaten sind auch sterische Effekte nachweisbar.

Die Barrieren Methyl-substituierter Norbornan- und Adamantan-Derivate^[13,20] liegen fast alle im Bereich von 2.2–3.1 kcal/mol (Tabelle 1). Ähnliche Werte wurden für Methylgruppenrotationen in substituierten Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexanen wie (6) gefunden^[21].



Das Woessner-Verfahren ist heutzutage die praktischste Methode, um die Barrieren *schnell rotierender* Methylgruppen zu bestimmen. Da seine obere Grenze nicht weit von der unteren Grenze der NMR-Linienformanalysen entfernt ist, sind die beiden Verfahren komplementär. Die Barrieren sind zwar mit der Woessner-Methode nicht so genau bestimmbar wie durch Mikrowellenspektroskopie, jedoch sind sie leicht erhältlich und hinreichend zuverlässig. Die Barrieren *extrem schneller* Rotationen, die einem freien Rotor nahekommen, können durch NMR-Methoden, die auf Messung der dipolaren Relaxation beruhen, nicht mehr erhalten werden.

Zur Zeit ist die einzige quantitative Anwendung der Woessner-Methode auf eine andere als die Methylgruppe die Bestimmung der Rotationsbarriere der CF₃-Gruppe in Perfluortoluol^[22]. Die Phenylrotation in Diphenyldisulfid sowie in dessen Analoga mit weiteren Elementen der 6. Hauptgruppe wurde qualitativ untersucht^[23]. Aus den Lebensdauern kann man Barrieren von ca. 6.5 kcal/mol – anscheinend einem Wert oberhalb der Grenze der Methode – errechnen. Die Autoren bemerken, daß die innere Reorientierung der

Phenylgruppen und die molekulare Gesamtdiffusion ähnliche Lebensdauern aufweisen. Dies gilt besonders für das Diphenyldisulfid.

2.3. Unstimmigkeiten bei den Bezeichnungen

Es gibt kaum zwei Arbeiten, die die gleiche Bezeichnung benutzt haben, wenn sie sich auf die Woessner-Gleichung beziehen. Wir möchten daher in diesem Artikel eine Standardbezeichnung vorschlagen, die sich so nahe wie möglich an die ursprünglich von *Woessner* benutzte hält^[6].

Besonders verwirrend ist die Verwendung des Koeffizienten n in den Gleichungen (3), (5), (7) und (8). Man findet Werte von 3, 3/2 oder 3/4 für n . *Woessner* verwendete den Wert 3/2^[6], weil seine Ableitung für ein Paar äquivalenter Kerne galt^[2]. Daher wurde in seiner Gleichung auch der Ausdruck $\gamma_C^2 \gamma_H^2$ durch γ^4 ersetzt. Für einen einzelnen ^{13}C -Kern, der durch Protonen relaxiert wird, ist der entsprechende Koeffizient die Zahl der direkt gebundenen Protonen, die in der Dipol-Dipol-Relaxation dominieren, z. B. $n=3$ für CH_3 . Trotzdem gibt es nur wenige Arbeiten, die „3“ für diesen Koeffizienten zusammen mit der Standard-Definition des Woessnerschen Geometriefaktors benutzen [Gl. (6) und (9)]^[8,9,13,17,19–22]. Einige Autoren verändern *Woessners* Definition von A , B und C [Gl. (6)] durch einen Faktor 4, so daß z. B. $A=(3\cos^2\Delta-1)^2$ ist^[10]. Der Faktor 4 wurde in den Nenner des Faktors vor dem Woessner-Ausdruck gezogen, der damit als $n=3/4$ in der Gleichung erscheint. Andere Autoren verändern in der gleichen Weise die Definition von A , B und C , aber multiplizieren zur Kompensation jeden dieser Faktoren mit 1/4 in dem Ausdruck für τ_c , so daß das Resultat wieder $n=3$ ist^[12]. Obwohl das resultierende n korrekt ist, empfehlen wir trotzdem, *Woessners* Definition von A , B und C beizubehalten.

Um auch Fälle mit $\alpha \neq 0$ einzuschließen, muß man berücksichtigen, daß *Woessners* Koeffizienten $A1$ und A nicht vergleichbar sind. Nach der Definition von *Woessner* wird $A1$ zu $2A$, wenn $\alpha=0$ wird. Einige Autoren definierten einfach den $A1$ -Satz der Koeffizienten durch den Faktor 1/2 [Gl. (9)], so daß $n=3$ ist^[15,16]. Zwei andere Gruppen behielten *Woessners* Definition bei, zogen aber den Faktor 1/2 aus dem Klammerausdruck nach vorn, so daß $n=3/2$ zu werden scheint^[11,14]. Dieses Verfahren mischt jedoch die Protonenzahl mit den geometrischen Faktoren. Um *Woessners* Definition beizubehalten, und damit n nur die Zahl der gebundenen Protonen bedeutet, schließen wir den kompensierenden Faktor 1/2 in den Ausdruck für τ_c mit in die Klammern von Gl. (8) ein. Wahrscheinlich ist auch der in einer Arbeit zu findende Wert mit $\alpha \neq 0$ und $n=3/4$ falsch, da hier an *Woessners* Definition festhalten wurde^[23]. Der Gesamtfaktor sollte 3/2 sein, um die Zahl der Protonen und den Unterschied der Definition von A und $A1$ zu berücksichtigen. In der gleichen Arbeit wird, wenn $\alpha=0$ ist, auch der Ausdruck $n=3/2$ anstatt 3 angegeben, so daß die Arbeit in sich konsistent ist. Der Fehler resultiert wahrscheinlich aus der notwendigen Veränderung der Definition, wenn die beiden Kerne verschieden sind.

Wegen der Unterschiede in den Bezeichnungen für *Woessners* Geometriefaktor muß man die Publikationen genau studieren, um die jeweilige Bedeutung von n zu verstehen. Wir empfehlen dringend, daß n ausschließlich für die Zahl der gebundenen Protonen benutzt wird, und daß alle

anderen Faktoren in den Ausdruck für τ_c genommen werden. Überdies empfehlen wir, *Woessners* Definition der Geometriefaktoren A , $A1$ usw. beizubehalten.

Ähnliche Unstimmigkeiten in den Bezeichnungen gibt es für die Sprunghäufigkeit und für die Diffusionsgeschwindigkeit: Es wurde $D^{[7,23]}$, $R^{[7,12,20]}$, $R'^{[8]}$, $R'_i^{[6]}$, $\nu^{[12]}$, ρ oder $\rho_D^{[15,16]}$, τ ($=1/6$ des Kehrwerts der Diffusionsgeschwindigkeit der Methylgruppe)^[17], $K^{[11,21]}$, $K'^{[11]}$, $D_i^{[10,19]}$ und $D_i'^{[10,13,22]}$ benutzt. Wir empfehlen den Gebrauch des für Diffusion üblichen Buchstaben D : für die Gesamtdiffusion D und für die innere Methyl-Diffusion D_i . Der Buchstabe ρ ist nicht geeignet, weil viele Autoren mit ihm das Verhältnis der nichtäquivalenten Diffusionsgeschwindigkeiten im anisotropen Modell (D_1/D_2) bezeichnen (andere Autoren benutzen hierfür σ). Wir vermeiden R (und besonders R_1), weil Verwechslungen mit der nun üblichen Standardbezeichnung der Kernrelaxationsgeschwindigkeiten nicht ausgeschlossen sind. Auch wird der Unterschied zwischen Methylsprunghäufigkeit und der Geschwindigkeit der stochastischen Diffusion uneinheitlich bezeichnet. Die meisten Autoren definieren D_i als Geschwindigkeit der stochastischen Diffusion oder als das Eineinhalbfache der Sprunghäufigkeit. Um diese beiden Größen zu unterscheiden, wurden R und $D^{[7,13,22]}$, K und $K'^{[11]}$ oder D_i und $D_i'^{[10]}$ benutzt, die jeweils um den Faktor 3/2 differieren. Deren Gebrauch ist allerdings nicht konsistent (*Woessners* Methylsprunghäufigkeit D ist *Baldos* Geschwindigkeit der stochastischen Diffusion D). In jedem Fall muß sich der präexponentielle Ausdruck D_{i0} (oder K_0 , ν_0 , usw.) um den Faktor 3/2 für die beiden Mechanismen unterscheiden. Daher ist für das Modell einer stochastischen Diffusion der Faktor $(kT/I)^{1/2} = 0.89 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ [Gl. (12)], für den dreifachen Methylsprung jedoch $3/2(kT/I)^{1/2} = 1.33 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$. *Ladner*, *Dalling* und *Grant*^[12] wiesen eine Lösung dieses Problems, indem sie – im Gegensatz zu anderen Autoren – den Faktor 3/2 aus dem Ausdruck D_i (sie benutzen ν) herauszogen. Um diese Dualität der Definition der beiden Modelle zu eliminieren, schlagen wir vor, sich dem Vorschlag von *Ladner* et al. anzuschließen. Daher haben wir in unseren Gl. (7) und (8) nur das Symbol D_i für die Sprunghäufigkeit bzw. Diffusionsgeschwindigkeit benutzt und dem Unterschied der Modelle im Koeffizienten a (1.0 für die stochastische Diffusion und $r/2$ für den r -fachen Methylsprung) Rechnung getragen. Dies hat den Vorteil, daß man nicht implizit voraussetzt, daß der Sprung-Mechanismus der Methylgruppe immer dreifach sein muß, wie es bei der Einbeziehung des Faktors 3/2 in die Definition der Sprunghäufigkeit der Fall ist. Unter diesen hier aufgeführten Voraussetzungen wird der präexponentielle Faktor D_{i0} , wie in Gl. (12) definiert, immer $0.89 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ bei 40 °C sein.

Nach dieser Diskussion wird man natürlich erwarten, daß jeder Autor die Rotationsbarriere anders bezeichnet. Glücklicherweise wird hierfür jedoch nur das Symbol V (V_r oder V_0) verwendet.

2.4. Die Grenzen der Woessner-Methode

Für die Bestimmung der Rotationsbarrieren nach *Woessner* werden zwei experimentelle Größen benötigt: die ^{13}C -Relaxationszeit und die Kern-Overhauser-Verstärkung (NOE). Unter optimalen Bedingungen gelang es uns, den Fehler (90% Vertrauensgrenze) für die Spin-Gitter-Relaxationszeit auf 3% und den des NOE auf 2% zu begrenzen,

wenn mindestens vier oder fünf Bestimmungen durchgeführt werden^[19]. Dieser Fehler pflanzt sich nach der Woessner-Gleichung zu einem resultierenden Fehler von ca. 10%, d. h. ca. 0.15–0.2 kcal/mol, fort. Der prozentuale Fehler ist für Barrieren unter 1 kcal/mol größer.

Es wurden bereits mehrere systematische Fehlerquellen angesprochen. Die Annahme einer isotropen molekularen Bewegung mag nicht immer zutreffen; allerdings ist der Effekt, den diese Annahme hat, keinesfalls klar. In den beiden Arbeiten, in denen sowohl isotrope als auch anisotrope Bewegungen für die Berechnungen zugrunde gelegt wurden^[8,9], wurden keine großen Unterschiede für beide Verfahren gefunden. Die unter der Voraussetzung einer anisotropen Bewegung berechnete Barriere ist niedriger als im Falle des isotropen Modells (Tabelle 1)^[8,9]. Ein Ergebnis verdient Beachtung: es wurde jeweils eine „isotrope“ Barriere für $C_6H_5-CH_3$ (0.35–0.5 kcal/mol)^[19], für $C_6D_5-CD_3$ (0.8–0.9 kcal/mol)^[24] und für $C_6F_5-CF_3$ 1.3–1.4 kcal/mol^[22] gefunden, die deutlich größer ist als die, die durch Mikrowellenspektroskopie bestimmt wurde (0.014 kcal/mol). Andererseits fand man für Toluol D_1/D_2 [siehe Gl. (15)] zu 2.2^[9]. Berücksichtigt man diesen Faktor, so erniedrigt sich die Barriere – in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Mikrowellenspektroskopie – von 0.35 auf 0.0 kcal/mol^[9].

In vielen Fällen gilt sicher nicht, daß die Rotationsachse der Methylgruppe mit der molekularen Symmetrieachse ($\alpha=0$) zusammenfällt. Es gibt eine systematische Studie, die die Bedeutung dieser Frage untersucht^[20].

Die Wahl des Sprungmodells oder des Modells der stochastischen Diffusion ist beinahe eine akademische Frage. Kürzlich führten mehrere Autoren Berechnungen nach beiden Modellen aus, ohne systematische Unterschiede in den Trends zu finden^[10, 11, 19, 22]. Die ca. 0.2 kcal/mol betragenden Differenzen sind von gleicher Größenordnung wie die experimentellen Fehler. Beide Modelle sprechen auf Substituenteneffekte in Toluol- oder Propen-Derivaten in nahezu identischer Weise an^[19]. *Blunt* und *Stothers* haben einen Wert von 1.4 kcal/mol angenommen, oberhalb dessen das Sprungmodell und unterhalb dessen das Modell der stochastischen Diffusion zu bevorzugen ist^[10]. Allerdings fallen viele Rotationsbarrieren für Methylgruppen in den Bereich von 1–2 kcal/mol und eine eindeutige Wahl des Modells ist problematisch. *Axelson* und *Holloway*^[11] berichteten, daß das Sprungmodell zwischen 2 und 6 kcal/mol am genauesten ist (Fehler: 10–15%). Obgleich die obere Grenze optimistisch erscheint, sind die Fehler ähnlich, wie wir sie oben angegeben haben. Am unteren Ende des Bereiches nähert sich die Methylgruppe einem freien Rotor; der Dipol-Dipol-Relaxationsmechanismus wird zunehmend weniger wichtig, und das ganze Verfahren ist nicht mehr anzuwenden. Eine exakte untere Grenze, unterhalb derer die Berechnungen unzuverlässig werden, wurde noch nicht berichtet. Die meisten Autoren nennen diese Systeme „freie Rotoren“ (Tabelle 1). Als niedrigste Barriere wurden bisher 0.4 kcal/mol angegeben (Tabelle 1), so daß wir diesen Wert als eine gegenwärtig akzeptierte untere Grenze ansehen können.

Die meisten Rotationsbarrieren von Methylgruppen müssen aus Symmetriegründen dreifach sein. In Toluol, 9-Methylanthracen und anderen aromatischen Systemen können die Barrieren aber sechsfach sein. Der Parameter a in Gl. (7) und (8) hängt vom Sprungwinkel ab ($a=r/2$ für eine r -fache Rotation). Bis heute sind bei Methylgruppen alle Berech-

nungen unter der Annahme einer dreifachen Symmetrie im Sprungmodell erfolgt. In dem spezifischen Fall des Toluols wird von zwei Arbeitsgruppen das Modell mit dreifacher Barriere bevorzugt^[19, 24], für Perfluortoluol wurde eine sechsfache Barriere angenommen^[22]. Der Effekt der Änderung des a -Faktors in den Gl. (7) und (8) wurde noch nicht studiert.

Die Kreuzkorrelation der Kernspins ist sehr sorgfältig untersucht worden^[26]. Sie kann insbesondere für die Protonen in einer Methylgruppe zu einem nichtexponentiellen Verlauf bei der normalen graphischen Auftragung zur Ermittlung der Spin-Gitter-Relaxationszeiten führen^[26]. Das resultiert daher, daß der Abfall der Dublett- und der Quartett-Magnetisierung der Methylgruppen mit verschiedenen Relaxationszeiten zwei sich überlagernde exponentielle Zeitverläufe ergeben kann. *Haslinger* und *Lynden-Bell*^[27] konnten diese beiden unterschiedlichen Relaxationszeiten für Uroporphyrin-*II*-octamethylester bestimmen und sie durch die molekulare Gesamtbewegung und innere Methylrotation beschreiben. Ihre Korrelationszeiten ließen sich in Barrieren umrechnen. Die Autoren glauben, ihre Methode sei nur bei relativ großen Molekülen zu gebrauchen. Die Anwendung von Kreuzkorrelationseffekten auf das 1H -NMR-Spektrum ist noch nicht voll ausgearbeitet, so daß auf diesem Gebiet weitere Fortschritte bezüglich der Bestimmung von Rotationsbarrieren von Methylgruppen erwartet werden können. Die Woessner-Methode benutzt die ^{13}C -Relaxationszeit und die Kreuzkorrelation kann auch im AB_3 -System ($^{13}CH_3$) auftreten^[25]. Solange die Geschwindigkeit der inneren Diffusion nicht mehr als 20mal größer ist als die der Gesamtdiffusion ($D_i/D < 20$), sind Kreuzkorrelationseffekte nicht wichtig^[22, 24]. Bis jetzt wurden sie in allen quantitativen Woessner-Studien vernachlässigt, aber sie könnten ein Problem bei sehr schneller Methylrotation sein.

Da bisher keine Messungen der Relaxationszeit als Funktion der Temperatur durchgeführt wurden, wird mit dem Wert von D_{10} in der Arrhenius-Gleichung (11) eine weitere systematische Fehlerquelle eingeführt. Dieser Fehler pflanzt sich in allen Rechnungen fort. Obwohl der Absolutbetrag der Barrieren durch den D_{10} -Wert in Gl. (12) beeinflußt wird, hat der Fehler keinen Einfluß auf die relativen Werte in einer Serie. Folglich spielt er bei einem Vergleich von Barrieren innerhalb einer Arbeit keine Rolle. In zwei Arbeiten^[13, 22] wurde $T_1(DD)$ als Funktion der Temperatur untersucht, so daß die Arrhenius-Gleichung angewendet werden konnte. Der resultierende E_a -Wert zeigte kleine systematische Unterschiede von V_0 [Gl. (11) und (12)]. Das Verfahren, Messungen bei mehreren Temperaturen durchzuführen, sollte bevorzugt werden.

Alle Autoren nahmen für Δ den Tetraederwinkel ($H-C-C$) an; nach *Blunt* und *Stothers* kann dies zu beträchtlichen Fehlern in den Barrieren führen^[10]. So berechnet sich die Rotationsbarriere der C-19-Methylgruppe im Cholesterylchlorid zu 0.0 ± 2.2 kcal/mol, wenn man den Tetraederwinkel zugrunde legt; geht man von $\Delta = 113.5^\circ$ aus, so resultiert eine Barriere von 2.6 ± 0.3 kcal/mol. Leider gibt es keine zuverlässige Methode zur Bestimmung von Δ . *Blunt* und *Stothers* schlugen das Verhältnis $T_1^{CH_3}(DD)/T_1^{CH}(DD)$ als Richtschnur vor: Wenn das Verhältnis im Bereich von 0.4 bis 2.4 liegt, sind die berechneten Barrieren relativ unabhängig von kleinen Änderungen von Δ . Für Cholesterylchlorid liegt dieses Verhältnis mit 3.0 außerhalb des angegebenen

Bereiches. Das Verhältnis 3.0 wurde als „freie Rotation“ angesehen^[18], der Wert 0.333 entspricht einer völlig verbotenen Rotation. Durch Abweichungen vom Tetraederwinkel Δ sind jedoch auch Verhältnisse von über 3.0 möglich. Die meisten der in Tabelle 1 aufgeführten Systeme haben Relaxationszeitverhältnisse im sicheren Bereich. Diese Bedingung muß in jedem Fall überprüft werden.

Es ist üblich, die Gl. (10a) und (10b) so anzuwenden, daß man den Ausdruck für das CH_3 - durch den für ein CH-Kohlenstoffatom im starren Gerüst dividiert. Dadurch werden alle Koeffizienten vor dem Ausdruck für die Korrelationszeit eliminiert (nach Berücksichtigung der verschiedenen Zahl der gebundenen Protonen), und die Rechnung wird einfacher^[8, 10, 19]. Für das Methylsprung-Modell resultiert Gl. (13a) und für das Modell der stochastischen Diffusion Gl. (13b).

$$\frac{T_1^{\text{CH}}(\text{DD})}{T_1^{\text{CH}_3}(\text{DD})} = 18 \left(\frac{A}{6} + \frac{B+C}{6+D_i/D} \right) \quad (13a)$$

$$\frac{T_1^{\text{CH}}(\text{DD})}{T_1^{\text{CH}_3}(\text{DD})} = 18 \left(\frac{A}{6} + \frac{B}{6+D_i/D} + \frac{C}{6+4D_i/D} \right) \quad (13b)$$

Dieses Verfahren beseitigt einige systematische Fehler im Absolutwert von r_{CH} . Kürzlich wurde gezeigt, daß kleine Änderungen von r_{CH} (z. B. vom allgemein angenommenen Wert von 1.09 Å auf 1.13 Å) die Berechnung der Gesamtkorrelationszeit [und folglich D in Gl. (4)] um den Faktor zwei ändern kann^[28]. Durch Verwendung der Gleichungen (13a) und (13b) ist dieser systematische Fehler nur zu beseitigen, wenn r_{CH} für CH_3 - und CH-Kohlenstoffatome gleich ist. In spannungsfreien, gesättigten Systemen ist diese Bedingung wahrscheinlich erfüllt. Für eine Methylgruppe, die an ein trigonales Kohlenstoffatom gebunden ist, ist die Situation weniger klar. Nach den Mikrowellenspektren ist die Differenz der Bindungslängen für CH_3 (1.09 Å) und das trigonale CH (1.07 Å) in Propen nur 0.02 Å. Dieser Unterschied kann zu einem Fehler von ca. 15% bei der Bestimmung der Barriere führen; dieser Fehler ist ähnlich groß wie der experimentelle, aber er könnte in ungewöhnlicheren Strukturen durchaus gewichtiger sein.

Aus dieser Diskussion der experimentellen und systematischen Fehler sollte klar geworden sein, daß die Woessner-Methode höchstens semiquantitative Rotationsbarrieren von Methylgruppen liefern kann. Beim Vergleich in einer Serie von Verbindungen heben sich viele Fehler auf oder sind konstant, so daß dabei wahrscheinlich relativ zuverlässige Resultate erhalten werden können.

2.5. Die Woessner-Methode bei Relaxation durch Quadrupolkkerne

Ein Kern mit einem Quadrupolmoment wie ^2H , ^{14}N oder ^{17}O kann durch die Wechselwirkung mit dem unsymmetrischen elektrischen Feld der ihn umgebenden Elektronen relaxieren^[29]. Wie bei der Dipol-Dipol-Relaxation benötigt die Relaxation durch das elektrische Quadrupolfeld eine molekulare Taumelbewegung für eine effektive Kopplung der beiden Komponenten (relaxierender Kern und Quadrupolkern). Wenn sich der Quadrupolkern in dem Teil des Moleküls befindet, der zur inneren Rotation befähigt ist, ist die Gesamtbewegung des Kerns eine Superposition der inneren Rotation und der molekularen Gesamtbewegung. Die geometrische Analyse für eine anisotrope Bewegung entspricht

derjenigen der Dipol-Dipol-Relaxation mit Änderungen in den Koeffizienten, die vor dem Ausdruck für die Korrelationszeiten stehen. Woessner hat die entsprechenden Beziehungen zwischen $T_1(Q)$ und der Korrelationszeit abgeleitet^[7, 30]. Sie sind hier für die anisotrope [Gl. (14a)] und die isotrope [Gl. (14b)] Bewegung aufgeführt.

$$\frac{1}{T_1(Q)} = 3/2 \pi^2 (1 + 1/3 \eta^3) (e^2 q Q h^{-1})^2 \left[\frac{A}{6D_2} + \frac{B}{D_1 + 5D_2 + aD_i} + \frac{C}{4D_1 + 2D_2 + amD_i} \right] \quad (14a)$$

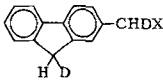
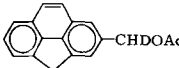
$$\frac{1}{T_1(Q)} = 3/2 \pi^2 (1 + 1/3 \eta^3) (e^2 q Q h^{-1})^2 \left[\frac{A}{6D} + \frac{B}{6D + aD_i} + \frac{C}{6D + amD_i} \right] \quad (14b)$$

Der Asymmetrieparameter η wurde in diesem Kontext immer als Null angenommen. Zumindest für Deuterium ist dies eine gute Näherung. Wie in den entsprechenden Ausdrücken für die Dipol-Dipol-Relaxation [Gl. (7) und (10)] betragen die Faktoren $a=1$ und $m=4$ für das Modell der stochastischen Diffusion sowie $a=r/2$ und $m=1$ für einen r -fachen Sprungmechanismus.

Der einzige Unterschied zwischen Gl. (14a) und Gl. (7) wird in den vor der Korrelationszeit stehenden Konstanten gefunden. Der Faktor n (Zahl der gebundenen Protonen) hat keine Bedeutung für den Mechanismus, in dem der relaxierende Kern und die ihn umgebende Elektronenwolke eine Rolle spielen. Daher fehlt er in Gl. (14a). Der Abstandsfaktor r_{CH} und die gyromagnetischen Verhältnisse sind durch die Quadrupol-Kopplungskonstante ($e^2 q Q h^{-1}$) ersetzt, worin e die Elementarladung, eq der elektrische Feldgradient und eQ das Kern-Quadrupolmoment sind. Einige Autoren ersetzen $3/2 \pi^2 (e^2 q Q h^{-1})^2$ durch $3/8 (e^2 q Q h^{-1})^2$. Die geometrischen Faktoren A , B und C bleiben wie in Gl. (6) definiert.

Es ist interessant, daß bei den meisten Anwendungen dieser Methode $T_1(Q)$ als Funktion der Temperatur gemessen wurde. Daher müssen keine Annahmen über den Wert von D_{10} in Gl. (12) gemacht werden. Die Barrieren werden durch eine Arrhenius-Auftragung der Methylsprünge oder der Diffusionsgeschwindigkeit gegen die reziproke Temperatur erhalten. Das Experiment ist etwas einfacher als bei der Dipol-Dipol-Methode, da der NOE nicht gemessen werden muß.

Tabelle 2. Rotationsbarrieren (kcal/mol) nach dem Woessner-Verfahren der quadrupolaren Relaxation.

| Verbindung | Bindung | V_0 [a] | V_0 [b] | Lit. |
|--|----------------------|-----------|-----------|------|
| Dimethylformamid | N—CH ₃ | | 1.4 | [31] |
| <i>m</i> -Tolylacetonitril | C—CH ₂ CN | | 1.5 | [32] |
| <i>p</i> -Tolylacetonitril | C—CH ₂ CN | | 1.5 | [32] |
| [D ₃]Toluol | C—CD ₃ | 0.93 | 0.83 | [21] |
|  | C—CH ₂ D | frei | | [33] |
| | C—CHDOH | 2.7 | | |
| | C—CHDOAc | 2.8 | | |
| | C—CHDCI | 2.9 | | |
| | C—CHDOAc | 3.3 | | [33] |
|  | C—CHDOAc | 3.3 | | [33] |
| | O—CH ₂ D | 1.9 | | [33] |

[a] Methylsprung-Modell. [b] Modell der stochastischen Diffusion.

Es wird angenommen, daß die beobachtete Relaxationszeit durch $T_1(Q)$ dominiert wird. Mit dieser Methode wurden Toluol (^2H -Relaxation)^[21], Dimethylformamid (^2H , ^{14}N , ^{17}O)^[31], die methylsubstituierten Benzylcyanide (Tolylacetonitrile) (^{14}N)^[32] und mehrere aromatische Systeme (^2H)^[33] untersucht (Tabelle 2). In ähnlichen Studien wurden Werte von τ_i bestimmt, aber keine Barrieren angegeben^[34–36].

Der Vergleich der Barrieren V_0 in Toluol, die aus $T_1(\text{DD})$ und $T_1(Q)$ erhalten wurden, zeigt lediglich eine nahe beim experimentellen Fehler liegende Differenz von ca. 0.4 kcal/mol. Diese Barrieren sind von dem durch Mikrowellenspektroskopie bestimmten Wert von 0.014 kcal/mol^[37] weit entfernt. *Woessner* und *Snowden*^[21] betonen, schon eine qualitative Interpretation ihrer Daten zeige, daß die Methylgruppe in Toluol – anders als nach den Resultaten der Mikrowellenspektroskopie – kein „freier Rotor“ ist. Diese Diskrepanz kann auf die isotrope Näherung bei der NMR-Auswertung zurückzuführen sein^[9].

Wallach studierte die Rotation der CH_2CN -Gruppe in Tolylacetonitrilen^[32]. Im *o*-Tolyl-Derivat fand er eine gehinderte Rotation, d. h. die Barriere war für die *Woessner*-Methode zu hoch. Folglich wurde dieses System benutzt, um die Gesamt-Diffusionsgeschwindigkeit D zu messen, die zur Bestimmung von D_i in den *m*- und *p*-Tolyl-Verbindungen benötigt wurde. *Lehn* et al. untersuchten verschiedene C—CHDX- und O—CHDX-Systeme^[33]. Die erhaltenen Rotationsgeschwindigkeiten wurden auch für andere Moleküle angenommen, so daß Barrieren für eine viel größere Zahl von Systemen ermittelt wurden, als in Tabelle 2 aufgeführt sind.

Das Studium der Quadrupol-Relaxation bietet eine Alternative zu dem der Dipol-Dipol-Relaxation. Die leichter erhältlichen Daten ermuntern dazu, die Rotationsgeschwindigkeiten als Funktion der Temperatur zu messen. Die Untersuchung der ^2H -Relaxation in C^2H_3 ist vielleicht nicht immer eine gangbare Alternative zum Studium der ^{13}C -Relaxation in $^{13}\text{CH}_3$, da man die deuterierten Verbindungen synthetisieren muß, jedoch eröffnet die ^2H -Relaxation in CHDX (mit $\text{X} \neq \text{Wasserstoff}$) eine Möglichkeit zur Messung von Rotationsbarrieren, wenn keine dreifache Symmetrie vorliegt. Die Anwendung der Quadrupol-Methode auf Systeme, die ^{14}N , ^{17}O , ^{11}B oder andere Quadrupolkerne enthalten, ermöglicht vielfältige Studien an unterschiedlichen Systemen.

2.6. Die Bestimmung der Barrieren aus der Spin-Rotations-Relaxation nach *Ellis*

Die ^{13}C -Spin-Gitter-Relaxation einer Methylgruppe hat oft große Beiträge vom Spin-Rotations-Mechanismus $T_1(\text{SR})$, der nach Gl. (1) bestimmt werden kann, wenn man $T_1(\text{DD})$ aus dem Kern-Overhauser-Effekt berechnet und annimmt, daß T_1 (andere) völlig von Spin-Rotation herrührt. *Zens* und *Ellis*^[38] wiesen darauf hin, daß die Barriere der Methylgruppenrotation in gewisser Weise mit dem Rotations-Winkelmoment und daher auch mit $T_1(\text{SR})$ verknüpft sein sollte.

$$1/T_1(\text{SR}) = 8/3 \cdot \pi^2 \hbar^{-2} k T C_{\parallel}^2 I_{\parallel} [\tau_{\text{SR}}] \quad (15)$$

Gl. (15) drückt die Beziehung zwischen der Relaxationszeit durch Spin-Rotation und folgenden Größen aus: Temperatur T , Boltzmann-Konstante k , Spin-Rotations-Wechselwir-

kungs-Kopplungskonstante C_{\parallel} , Trägheitsmoment I_{\parallel} um die Rotationsachse und Korrelationszeit der Reorganisation des Winkelmoments τ_{SR} . Es muß angenommen werden, daß die Rotationsbewegung um die parallele Achse viel schneller ist als um die senkrechte Achse oder als die des Gesamtmoleküls. Unwahrscheinlich ist, daß die senkrechte Achse einen signifikanten Beitrag liefert; daher kann die gesamte Spinrotation für ein nicht an der inneren Rotation beteiligtes ^{13}C -Atom aus $T_1(\text{SR})$ berechnet werden. Die Dominanz der inneren Spinrotation wurde für die Nitritrotation in *n*-Butylnitrit ($n\text{-C}_4\text{H}_9\text{—ONO}$) gezeigt^[39].

Der Ersatz des Terms kT (thermische Energie) durch den Ausdruck $(kT + V_0)$ ermöglichte es *Zens* und *Ellis*, die Unterdrückung des Winkelmoments durch die Rotationsbarriere V_0 in Rechnung zu stellen^[38]. Aus elf bekannten Barrieren V_0 und aus $T_1(\text{SR})$ -Messungen ermittelten sie eine semiempirische Beziehung [Gl. (16)].

$$V_0 = (T_1(\text{SR}) - 25.61) / 9.783 \quad (16)$$

Mit dieser Gleichung, die für 38 °C abgeleitet wurde, lassen sich aus den Relaxationszeiten der Spin-Rotation direkt Barrieren bestimmen. Die Autoren berechneten auf diese Weise die Barrieren der Methylgruppenrotation im Campher zu 3.05, 3.26 und 3.08 kcal/mol für die 8-, 9- bzw. 10-Methylgruppen^[38]. Sie wiesen auch darauf hin, daß die Anwendungen dieses Verfahrens beschränkt sind: Gl. (16) gilt nur bei 38 °C; es wurde angenommen, daß die innere Spin-Rotation im Vergleich zur gesamten Spin-Rotation dominiert; daneben ist notwendig, daß an Kohlenstoff gebundene Protonen (nicht ^{19}F usw.) vorhanden sind, um $T_1(\text{SR})$ nach Gl. (1) durch die Subtraktion des Kehrwerts von $T_1(\text{DD})$ (aus den NOE-Messungen!) vom Kehrwert von T_1 zu bestimmen.

Spätere Anwendungen der *Zens-Ellis*-Gleichung sind nicht immer erfolgreich gewesen: In zwei Arbeiten wurden negative Rotationsbarrieren erhalten^[40,41], in einer dritten wird der theoretische Ansatz für falsch befunden^[42]. Das weitere Studium der *Zens-Ellis*-Daten zeigte, daß die Linearität von Gl. (16) inkorrekt ist^[43]; sie wurde durch systematische Fehler bei der Messung der Kern-Overhauser-Effekte vorgetäuscht^[43]. Wird $T_1(\text{SR})$ gegen V_0 aufgetragen, so erhält man eine Kurve mit einer beträchtlichen Krümmung, die *Ellis* und *Poole* et al.^[43] durch eine modifizierte Gl. (15) beschreiben konnten; die Korrelationszeit wird dabei in bestimmte innere Komponenten und eine Gesamtkorrelationszeit aufgeteilt. Es wurden Kurven für 10 und 38 °C aufgestellt.

Die Beziehung zwischen V_0 und $T_1(\text{SR})$ ist nicht linear, so daß Barrieren aus einer Kurvenauftragung ermittelt werden müssen. Die Methode ist noch nicht so sorgfältig untersucht, daß die Grenzen ausgelotet wären. Die Beschränkung auf eine einzige Temperatur ist eine gewisse Begrenzung. Der Bereich der Barrieren, auf die die Methode anwendbar ist, wurde nicht bestimmt. Außerdem ist noch nicht systematisch gezeigt worden, daß die innere Spinrotation die gesamte Spinrotation dominiert. Es wurde auch versucht, die Differenzen zwischen den Barrieren nach *Ellis* und nach *Woessner* zu benutzen, um H—C—C-Winkel zu bestimmen^[20]. Schließlich sind die Fehler der Barrieren V_0 , die durch die Fehler von T_1 (beobachtet) und die der NOE-Messungen hervorgerufen werden, noch nicht quantitativ untersucht. Trotz allem bleibt die Methode eine nützliche Alternative zum Verfahren nach *Woessner*.

3. Mittlere Energiebarrieren

Als „mittlere Barrieren“ sehen wir solche an, die in dem Bereich liegen, der durch Linienformanalyse zugänglich ist (4.5–27 kcal/mol). Eine der ersten Methoden, die Relaxationsphänomene zum Studium dynamischer Probleme anwendete, war die Spin-Echo-Technik^[44], die Messungen am unteren Ende dieses Bereiches ermöglichte. Das primäre Ziel dabei war die Ausdehnung des Meßbereiches für die Kinetik, um die Barrieren genauer bestimmen zu können. Die Methode trug wahrscheinlich nicht wesentlich zur Vergrößerung des Meßbereiches bei. Die meisten Arbeiten auf diesem Gebiet wurden vor der Ära der Fourier-Transform-Technik durchgeführt. In einem ähnlichen, wenn nicht sogar in einem größeren Meßbereich, kann nun die $T_{1\rho}$ -Methode angewendet werden, die einfacher und auch an kommerziellen Geräten durchführbar ist. Aus diesen Gründen wollen wir auch die Aufmerksamkeit auf $T_{1\rho}$ lenken und nicht versuchen, die Spin-Echo-Technik noch einmal^[45] zu referieren.

3.1. Relaxation im rotierenden Koordinatensystem ($T_{1\rho}$)

Wie bereits in Abschnitt 2.1 erwähnt, spricht die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 auf Bewegungsprozesse in der Nähe der Resonanzfrequenz γB_0 an (ca. 10^8 s⁻¹). Geringere Geschwindigkeiten können durch Messung der Relaxation im B_1 -Feld bestimmt werden, dessen Frequenz niedriger als die des B_0 -Feldes ist. Die Messung kann durch eine Sequenz von zwei Pulsen ausgeführt werden. Zunächst wird die Magnetisierung durch einen 90°-Puls in die xy-Ebene gedreht. Anstatt dann den Anstieg der Magnetisierung in der z-Richtung (T_1) zu messen, wird die Magnetisierung in der xy-Ebene durch einen kontinuierlichen, um 90° phasenverschobenen Puls (Lock-Puls) festgehalten („geloct“). In dieser Zeit rotieren die Kernvektoren mit dem schwächeren B_1 -Feld (Präzession um rotierendes B_1 mit der Kreisfrequenz $\omega_1 = \gamma B_1$) anstatt mit dem B_0 -Feld (Kreisfrequenz $\omega_0 = \gamma B_0$). Am Ende des Lock-Pulses wird die Geschwindigkeit des Magnetisierungsabfalles in der xy-Ebene gemessen (Zeit-Konstante $T_{1\rho}$). Die Extrapolation der Stärke des Spin-Lock-Feldes (B_1) auf Null würde T_2 ergeben. Wegen dieser Beziehung zur xy-Ebene wird die Relaxationszeit im rotierenden Koordinatensystem $T_{1\rho}$ und nicht T_2 genannt, weil die Felder B_0 und B_1 in gleicher Weise T_1 und $T_{1\rho}$ bestimmen. Die $T_{1\rho}$ -Zeit kann als die Zeitkonstante für den Abfall der Magnetisierung im Radiofrequenzfeld der Stärke B_1 definiert werden.

B_1 rotiert in der xy-Ebene senkrecht zu B_0 . Ist Entkopplung nötig, so wird sie während des Lock-Pulses ausgeschaltet. *Meiboom* führte die ersten $T_{1\rho}$ -Experimente durch^[46], und *Deverell* et al. demonstrierten ihre Anwendbarkeit bei der Untersuchung der Kinetik von Prozessen^[47]; sie wiesen darauf hin, daß Beiträge unterschiedlicher Mechanismen, wie Dipol-Dipol-Relaxation, Spin-Rotation usw., für T_1 und $T_{1\rho}$ ähnlich sind. Wegen der verschiedenen Frequenzen unterscheiden sich die beiden Relaxationszeiten durch die Beiträge der Austauschprozesse: $T_{1\rho}$ spricht auf langsamere Prozesse an. Die auf den Austausch zurückzuführende Zeit $T_{1\rho}$ (exch.) wird durch Subtraktion des Kehrwerts von T_1 vom Kehrwert des beobachteten Werts $T_{1\rho}$ (obs.) erhalten [Gl. (17)].

$$\frac{1}{T_{1\rho}(\text{exch.})} = \frac{1}{T_{1\rho}(\text{obs.})} - \frac{1}{T_1} \quad (17)$$

Für einen Austausch zwischen zwei Positionen (sites) gleicher Population wird $T_{1\rho}(\text{exch.})$ nach Gl. (18) mit der Spin-Lock-Frequenz ω_1 , der mittleren Lebensdauer $\tau = 1/k$ (k ist die Geschwindigkeitskonstante des Austauschprozesses) und der Differenz der chemischen Verschiebungen zwischen den austauschenden Positionen $\Delta\nu$ (in Hz) verknüpft.

$$\frac{1}{T_{1\rho}(\text{exch.})} = \pi^2 (\Delta\nu)^2 \frac{\tau}{1 + \omega_1^2 \tau^2} \quad (18)$$

Die gesuchte Größe in Gl. (18) ist τ , die reziproke Austauschgeschwindigkeit, aus der die Barriere ΔG^\ddagger berechnet werden kann. Die Messung von τ als Funktion der Temperatur gibt natürlich ΔH^\ddagger (oder E_a) und ΔS^\ddagger (oder $\lg A$). Wenn der Wert $\Delta\nu$ für einen langsamen Austausch bekannt ist, kann τ direkt nach Gl. (18) erhalten werden. Ein solches Experiment wäre dem Studium der Dekoaleszenz im Bereich des langsamen Austausches äquivalent. Die Dekoaleszenz kann natürlich nicht untersucht werden, wenn der Tieftemperaturgrenzwert nicht erreicht wird und $\Delta\nu$ somit direkt bestimmt werden kann^[1]. Das ist bei der $T_{1\rho}$ -Methode nicht nötig, da die Auftragung von $T_{1\rho}(\text{exch.})$ als Funktion von ω_1^2 die Werte τ und $\Delta\nu$ aus dem Anstieg und dem Schnittpunkt mit der Ordinate liefert. Daher ist die $T_{1\rho}$ -Methode bei der Bestimmung schneller Prozesse, bei denen man die Grenze des langsamen Austausches nicht erreicht, von Vorteil. Es können so Prozesse untersucht werden, deren Geschwindigkeitskonstanten zwischen 10^2 und 10^6 s⁻¹ liegen. Dies ist der Bereich der Linienformmethoden, der sogar noch etwas nach unten ausgedehnt ist.

Obleich zahlreiche $T_{1\rho}$ -Messungen im festen Zustand durchgeführt wurden, erscheinen erst jetzt Anwendungen auf Probleme in Flüssigkeiten. *Stilbs* und *Moseley*^[48] bestimmten die Barriere der CN-Rotation in Harnstoff (¹H-Messung, $\Delta G^\ddagger = 10.8$ kcal/mol) und in Tetramethylharnstoff (¹³C-Messungen, $\Delta G^\ddagger = 6.1$ kcal/mol) aus $T_{1\rho}$. Durch Variation von ω_1 konnten sie $\Delta\nu$ weit über der Koaleszenztemperatur messen. So wurden die Messungen für Tetramethylharnstoff bei –115 bis –120 °C durchgeführt, während die Koaleszenztemperatur nahe bei –150 °C liegt. Die Autoren führten auch eine Monte-Carlo-Fehlerrechnung für ihre Daten durch.

Doddrell et al. bestimmten die Rotationsbarriere der C—C-Bindung zwischen der Aldehydgruppe und dem Phenylrest in Benzaldehyd ($\Delta H^\ddagger = 7.3$ kcal/mol) und *p*-Methoxybenzaldehyd ($\Delta H^\ddagger = 8.7$ kcal/mol) aus ¹³C- $T_{1\rho}$ -Messungen^[49]. Die Messungen wurden 100–120 °C oberhalb der Koaleszenztemperatur durchgeführt. Die gleichen Autoren ermittelten auch die Ringinversionsbarriere für 1,1-Dimethylpiperidiniumiodid ($\Delta H^\ddagger = 10.5$ kcal/mol, $\Delta G^\ddagger (-3^\circ\text{C}) = 10.0$ kcal/mol) aus $T_{1\rho}$ der Methylkohlenstoffatome^[49]. Aus ΔG^\ddagger wurde die Koaleszenztemperatur berechnet (ca. –50 °C); sie liegt weit unterhalb des Schmelzpunkts des Lösungsmittels für dieses Salz. Auch die Barriere der Ringinversion von *cis*-Dekalin wurde aus $T_{1\rho}$ erhalten^[50];

[*] Anmerkung des Übersetzers: In dem hier angesprochenen einfachsten Fall läßt sich $\Delta\nu$ aber noch aus der „Halbwertsbreite“ am Koaleszenzpunkt ermitteln.

Anwendungen der Methode auf Konformationsbewegungen von Polypeptiden sind gleichfalls bekannt^[51].

Die $T_{1\rho}$ -Methode hat nicht so viele Probleme mit systematischen Fehlern wie die Woessner-Methode, sie kann aber keine sehr schnellen Rotationsprozesse untersuchen. Das Verfahren ist nicht – wie die Woessner-Methode – durch die Symmetrie der austauschenden Kerne auf CH_3 - und CH_2X -Gruppen beschränkt. Bis jetzt wurde das $T_{1\rho}$ -Verfahren noch nicht auf den Austausch zwischen ungleich populierte Positionen ausgedehnt. Da nun Spektrometer kommerziell verfügbar sind, die $T_{1\rho}$ messen können, werden sicher weitere Anwendungen nicht auf sich warten lassen. Wegen ihrer hohen Genauigkeit und der Anwendbarkeit auf schnelle Prozesse ohne die Notwendigkeit, die Tieftemperaturaufspaltung $\Delta\nu$ zu erreichen, werden die Relaxationsmethoden im rotierenden Koordinatensystem zukünftig von vielen genutzt werden.

4. Hohe Energiebarrieren

Die Methoden, die in diesem Kapitel diskutiert werden, erfassen langsamere Prozesse als die Linienform-Techniken. Die Barrieren liegen an der oberen Grenze oder höher als der Koaleszenzbereich von Linien.

4.1. Sättigungsübertragung oder die Forsén-Hoffman-Methode

Obgleich die Bloch-Gleichungen für den chemischen Austausch von McConnell bereits 1958 modifiziert wurden^[52], blieb es Forsén und Hoffman vorbehalten, die Theorie auszuarbeiten und eine Alternative zur Linienformanalyse anzubieten^[53]. In einem Zwei-Spin-System führt die Sättigung einer Resonanz (B) zu einer Übertragung der Magnetisierung auf die andere Resonanz (A), die sich im chemischen Austausch mit B befindet. Forsén und Hoffman zeigten, daß die Analyse der Störung des Signals A sowohl beide Relaxationszeiten als auch die Geschwindigkeitskonstanten des Austausches liefert. Die Methode kann auch qualitativ genutzt werden, um zu zeigen, welche spezifischen Kernspins sich im Austausch befinden. Viele qualitative Anwendungen sind in einer Übersicht diskutiert^[54].

Die Bloch-Gleichung für die Änderung der Magnetisierung (M_z) der Position A setzt sich aus einem Term von T_{1A} für die normale Relaxation zum Gleichgewicht (M_0) und einem zweiten Term von τ_A (der reziproken Geschwindigkeitskonstante für $A \rightarrow B$) für den Transfer der A-Spins in B-Spins durch den Austauschprozeß zusammen [Gl. (19)]. Wegen der Sättigungsbedingung gibt es keinen entsprechenden Term in τ_B .

$$-\frac{dM_z(t)}{dt} = \frac{(M_z(t) - M_z(0))}{T_{1A}} + \frac{M_z(t)}{\tau_A} \quad (19)$$

Gl. (19) wird normalerweise in die Gleichung für die gesamte Lebensdauer τ_{1A} umgeformt [Gl. (20)].

$$\frac{1}{\tau_{1A}} = \frac{1}{\tau_A} + \frac{1}{T_{1A}} \quad (20)$$

Sie schließt sowohl die Spin-Gitter-Relaxation als auch den Austausch ein [Gl. (21)].

$$\frac{dM_z(t)}{dt} = \frac{M_z(0)}{T_{1A}} - \frac{M_z(t)}{\tau_{1A}} \quad (21)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung gibt Gl. (22).

$$M_z(t) = M_z(0) \left[\frac{\tau_{1A}}{\tau_A} \exp(-t/\tau_{1A}) + \frac{\tau_{1A}}{T_{1A}} \right] \quad (22)$$

Als Maß für $M_z(t)$ werden die Signal-Höhen genommen. Wenn t gegen unendlich geht, kann Gl. (22) in Gl. (23) umgeformt werden.

$$\frac{M_z(\infty)}{M_z(0)} = \frac{\tau_{1A}}{T_{1A}} \quad (23)$$

Also ergibt die Messung von $M_z(0)$ und $M_z(\infty)$ das Verhältnis von T_{1A} zu τ_{1A} . Wenn T_{1A} unabhängig gemessen werden kann, hat man τ_{1A} und folglich τ_A . Man kann jedoch auch den Ausdruck $\lg(M_z(t) - M_z(\infty))$ gegen t [Gl. (22)] auftragen und erhält aus dem Anstieg der Geraden τ_{1A} und daraus T_{1A} und τ_A . Eine ähnliche Folge von Experimenten, in denen A gesättigt und B beobachtet wird, würde T_{1B} und τ_B geben.

Trotz der Attraktivität der Methode sind vor der Zeit der Fourier-Transform-Geräte nur sehr wenig quantitative Anwendungen erschienen. Wie Mann^[55] ausführte, verlangt die von Forsén und Hoffman beschriebene Methode eine mindestens jede Sekunde wiederholte Aufzeichnung der Resonanzen, um eine unabhängige Messung von T_{1A} zu garantieren. Einige Spektrometer wurden umgebaut, um solche Experimente durchführen zu können (der alte Sanborn-Recorder eignete sich für diese Zwecke gut).

Anet und Bourn untersuchten $[\text{D}_{11}]\text{Cyclohexan}$ nach der ursprünglichen Forsén-Hoffman-Methode^[56]. Durch Sättigung des axialen oder äquatorialen Protons zwischen -97 und -117°C konnten im Zusammenhang mit der Linienformanalyse zwischen -24 und -82°C sehr genaue Parameter der Ringinversion ($\Delta G^\ddagger = 10.22 \text{ kcal/mol}$, $\Delta H^\ddagger = 10.8 \text{ kcal/mol}$, $\Delta S^\ddagger = 2.8 \text{ e.u.}$) erhalten werden. Die Tatsache, daß die austauschenden axialen und äquatorialen Protonen in verschiedenen Molekülen sind, vermeidet ein anderes Problem. Die Einstrahlung in die Resonanzfrequenz eines Kernes kann Kern-Overhauser- und Entkopplungs-Effekte auf andere Kerne in dem gleichen Molekül verursachen, die die Analyse der Sättigungsübertragung erschweren. In einer anderen frühen Anwendung erhielten Kabakoff und Namanworth^[57] die Aktivierungsenergie der Rotation um die Cyclopropyl- C^\oplus -Bindung im Cyclopropyldimethylcarbeniumion ($E_a = 13.7 \text{ kcal/mol}$, $\lg A = 12.2$). Mit der Puls-Fourier-Transform-Technik der ^{13}C -NMR-Messung lösen sich die meisten Schwierigkeiten der Forsén-Hoffman-Methode von selbst: Die Anwendung auf einen in natürlicher Häufigkeit verdünnten ^{13}C -Spin bedeutet, daß der bestrahlte und der beobachtete Kern fast mit Sicherheit nicht im gleichen Molekül sind. Entkopplungs- und Kern-Overhauser-Effekte erschweren nicht mehr die Analyse. Vielleicht noch wichtiger ist, daß die PFT-Technik eine unabhängige T_1 -Messung ermöglicht, so daß es nicht mehr nötig ist, ein Signal in sehr kurzen Zeitabständen zu registrieren. Anstatt den B-Kern zu sättigen, invertiert man ihn normalerweise mit einem selektiven 180° -Puls, der von einem 90° -Beobachtungspuls gefolgt wird. Wegen der Austausch-Effekte zwischen T_{1A} und T_{1B} (Abschnitt 4.2) gibt die Methode allerdings nur dann richtige T_1 -Werte, wenn $T_{1A} = T_{1B}$ ist^[55]. Boekelheide et al.^[58] bestimmten die

Barriere der Ringinversion in [2.2]Metaparacyclophanen aus ^1H -NMR-Spektren unter der Annahme gleicher Relaxationszeiten zu $\Delta H^\ddagger = 17.0$ kcal/mol und $\Delta S^\ddagger = -8.8$ e.u. Mann^[55] wendete als erster die Forsén-Hoffman-Methode für ^{13}C -Kerne an, und zwar am Beispiel der Ringinversion von *cis*-Dekalin mit einer unabhängigen Messung von T_1 und der Annahme $T_{1A}^\ddagger = T_{1B}^\ddagger$. Seine Studien zwischen -70 und -45°C wurden durch Linienformanalysen bis ca. $+40^\circ\text{C}$ ergänzt. In CD_2Cl_2 -Lösung erhielt er folgende Werte: $\Delta H^\ddagger = 12.35$ kcal/mol, $\Delta S^\ddagger = 0.15$ e.u., $E_a = 12.85$ kcal/mol, $\lg A = 12.85$ und $\Delta G^\ddagger(27^\circ\text{C}) = 12.30$ kcal/mol. Die Werte in $\text{CD}_3\text{C}_6\text{H}_5$ waren: $\Delta H^\ddagger = 12.47$ kcal/mol, $\Delta S^\ddagger = 0.06$ e.u., $E_a = 12.97$ kcal/mol, $\lg A = 12.97$, $\Delta G^\ddagger(27^\circ\text{C}) = 12.45$ kcal/mol. In einer späteren Arbeit zeigte Mann eine Methode, um dieses Verfahren auch auf Systeme anzuwenden, für die $T_{1A} \neq T_{1B}$ ist. Für Dimethylformamid kombinierte er die Forsén-Hoffman-Methode (40.5 bis 59°C) mit Linienformanalysen (100 bis 160°C); er ermittelte $\Delta H^\ddagger = 20.39$ kcal/mol und $\Delta S^\ddagger = -1.49$ e.u. Zusätzlich zu diesen Arbeiten gibt es Studien bei nur einer Temperatur, die natürlich keine Aktivierungsparameter, sondern nur eine Geschwindigkeitskonstante liefern^[60]. Sättigungstransfer in der ^{13}C -NMR-Spektroskopie wurde auch benutzt, um die Mechanismen von Ligandenwanderungen zu untersuchen^[61].

Die Forsén-Hoffman-Methode ist eine nützliche Ergänzung im Bereich der oberen Grenze der Linienformanalysen. Bis jetzt diente sie jedoch bevorzugt dazu, den größtmöglichen Temperaturbereich für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten zu erzielen. Es sollte trotzdem möglich sein, die Sättigungsübertragung in Fällen zu nutzen, in denen der Bereich des schnellen Austauschs der Linienformanalyse nicht mehr erreicht werden kann. Für die meisten Anwendungen der Forsén-Hoffman-Methode ist es allerdings nötig, daß $T_{1A} = T_{1B}$ ist, da unabhängige Messungen von T_1 den wirklichen Wert nur unter dieser Bedingung liefern (Abschnitt 4.2). Nur wenige Spektrometer ermöglichen die selektiven Einstrahlungen einzelner ^{13}C -Resonanzen unter Fourier-Transform-Bedingungen. Meist kann nur eine selektive ^1H -, aber keine selektive ^{13}C -Einstrahlung durchgeführt werden. Dieser Nachteil sollte durch Weiterentwicklungen der NMR-Geräte verschwinden. Im Bereich großer Energiebarrieren ist das Forsén-Hoffman-Verfahren für austauschende Spins mit gleicher Spin-Gitter-Relaxationszeit die Methode der Wahl. Es sollte nicht nur benutzt werden, um den Bereich der Linienformanalyse zu erweitern, sondern auch, um nichtkoaleszierende Systeme zu untersuchen.

4.2. Die Koaleszenz von Relaxationszeiten

Die Sättigung einer Komponente der Resonanzen eines austauschenden Systems führt zur Vereinfachung der Differentialgleichung [Gl. (19)] für die Änderung der Magnetisierung und folglich zu einer einfachen exponentiellen Lösung [Gl. (22)]. Wenn die Sättigung nicht-selektiv ist, muß im Falle der A-Magnetisierung sowohl ein Term für den Verlust der A-Magnetisierung als auch einer für den Gewinn der B-Magnetisierung vorhanden sein [Gl. (24)].

$$-\frac{dM_z^A(t)}{dt} = \frac{(M_z^A(t) - M_z^A(0))}{T_1^A} + \frac{M_z^A(t)}{\tau_A} - \frac{M_z^B(t)}{\tau_B} \quad (24)$$

Die Lösung dieser Gleichung führt zu Gl. (25).

$$M_z^A(t) = M_z^A(0) + C_1 \exp(-t/T_1) + C_2 \exp(-t/T_{11}) \quad (25)$$

Für eine Definition der Konstanten dieses Ausdrucks siehe [62–65].

Der Hauptunterschied zwischen dieser Lösung und der eingeschränkteren Forsén-Hoffman-Bedingung sind die beiden Exponentialterme in Gl. (25). Im Unterschied dazu werden die Forsén-Hoffman-Daten durch eine einzige Zeitkonstante τ_{1A} (der reziproken Summe von T_{1A} und τ_A) kontrolliert. In einer normalen Messung der Spin-Gitter-Relaxationszeit (Inversions- oder Sättigungserholung) für ein nicht-austauschendes System werden die Daten auch durch eine einzige Zeitkonstante T_1 bestimmt. Die beiden Exponentialterme in Gl. (25) bringen zum Ausdruck, daß austauschende Systeme ein nichtlineares Verhalten in der normalen Auftragung der Magnetisierung ($\ln M_z$ gegen t) zeigen, das dem Verhalten von Systemen mit Kreuzkorrelation ähnlich ist^[25].

Die physikalische Interpretation eines Paares von Zeitkonstanten [T_1 und T_{11} in Gl. (25)] hängt von den relativen Werten der Lebensdauern und Relaxationszeiten ab. Wir können drei kinetische Regionen unterscheiden. Im Bereich des langsamen Austausches (tiefe Temperatur, lange Lebensdauer im Vergleich zu den Relaxationszeiten) entspricht T_1 der Größe von T_{1B} und T_{11} der von T_{1A} . Die Werte der Koeffizienten sind so, daß der C_1 -Term für die A-Magnetisierung und der C_2 -Term für die B-Magnetisierung herausfällt. Daher gibt jede Resonanz einen einzigen exponentiellen Abfall (oder Anstieg) der Magnetisierung, und die Zeitkonstanten sind die wirklichen Relaxationszeiten^[62, 65].

Im Bereich des schnellen Austausches (hohe Temperaturen, kurze Lebensdauern im Vergleich zu den Relaxationszeiten) geht der erste Term (mit der Zeitkonstante T_1) gegen Null. Das Ergebnis ist ein einziger exponentieller Abfall oder Anstieg der Magnetisierung, und der Kehrwert der Zeitkonstante T_{11} ist für gleiche Populationen das gewichtete Mittel des Kehrwerts der wirklichen Relaxationszeiten $T_{11}^{-1} = 0.5 (T_{1A}^{-1} + T_{1B}^{-1})$ oder im allgemeinen Fall $T_{11}^{-1} = p_A T_{1A}^{-1} + p_B T_{1B}^{-1}$. Daher gibt das normale Inversionserholungs-Experiment zur Bestimmung von T_1 nicht die wirkliche Relaxationszeit, sondern das gewichtete Mittel für die verschiedenen Positionen^[65]. Es sollte betont werden, daß „langsamer Austausch“ und „schneller Austausch“ in diesem Zusammenhang nicht die gleiche Bedeutung haben wie für Linienformanalysen, denn bei denen beziehen sich die Ausdrücke auf die An- oder Abwesenheit von Linienzusammenfall. Im Kontext dieses Abschnitts beziehen sich die Ausdrücke auf Lebensdauern und Relaxationszeiten. Zu Beginn des schnellen Austauschbereiches für Relaxationen erscheinen die beiden austauschenden Spezies immer noch getrennt. Daher ist der schnelle Austausch für die Relaxation (T_1 -Koaleszenz) noch der langsame Austausch für die Linienformanalyse ($\Delta\nu$ -Dekoaleszenz). Bei höheren Temperaturen würde eventuell Linienkoaleszenz stattfinden. Im Bereich schnellen Relaxationsaustausches und langsamen Austausches der Signale können die Relaxationszeiten für beide Resonanzen (A und B) gemessen werden. Die Resultate wären scheinbar gleiche Relaxationszeiten, deren Größe (T_{11}) jedoch gemittelt ist und nicht den wahren Relaxationszeiten (T_{1A} und T_{1B}) entspricht. Wir nennen dieses Phänomen die

Koaleszenz der Relaxationszeiten, der die Linienkoaleszenz bei höheren Temperaturen folgt^[65].

Die Koaleszenz der Relaxationszeiten erfolgt in der mittleren Region zwischen schnellem und langsamem Relaxationsaustausch, wenn die Lebensdauern und die Relaxationszeiten von ähnlicher Größenordnung sind. In dieser Region zeigt die Magnetisierung ein doppelt exponentielles (nichtlineares) Verhalten, und die Zeitkonstanten T_1 und T_{11} entsprechen einer komplexen Mischung der Lebensdauern (τ_A und τ_B) und der wirklichen Relaxationszeiten (T_{1A} und T_{1B}) (siehe Gl. (5) in ^[65]). Eine einfache exponentielle Analyse der Inversionserholungs-Daten führt in diesem Bereich zu falschen Werten für die Relaxationszeiten.

Es gibt zwei Möglichkeiten, das Relaxationsverhalten in der Koaleszenzregion auszuwerten, um die Austausch-Lebensdauern (reziproke Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung) zu ermitteln. *Strehlow* und *Frahm*^[64] erhielten eine geschlossene Lösung, wenn $T_{1B} \ll T_{1A}$ (mindestens ein Verhältnis 1:5). Mit ihrer Methode untersuchten sie den Austausch von Wasser der inneren Hydratationssphäre von Nickelionen mit der Lösung. Es ist zu erwarten, daß die beiden Relaxationszeiten sehr unterschiedlich sind, wenn paramagnetische Relaxation eine der Relaxationszeiten stärker beeinflusst als die andere, wenn A und B in der Größe stark unterschiedlich sind oder wenn die beiden Spezies bei quadrupolarer Relaxation sich in der Symmetrie stark unterscheiden. Die Anwendung dieses Verfahrens ist insgesamt wegen der Bedingung ungleicher Relaxationszeiten stark eingeschränkt.

In einem zweiten Verfahren, die Koaleszenz der Relaxationszeiten für die Untersuchung der Kinetik bestimmter Prozesse auszuwerten, entwickelten wir eine nichtlineare Regressionsanalyse, um die komplette Differentialgleichung zu lösen^[65]. Dieses Verfahren liefert die mittleren Lebensdauern (τ_A und τ_B) und die wirklichen Relaxationszeiten (T_{1A} und T_{1B}) in der Austauschregion. Für die Amid-Rotation in Dimethylformamid ergab diese Methode Lebensdauern (und folglich auch Barrieren), die sehr dicht bei denen liegen, die man aus der Linienformanalyse extrapoliert. Der Hauptvorteil der nichtlinearen Regressionsanalyse der Magnetisierung gegenüber anderen Techniken zur Bestimmung hoher Barrieren ist, daß sie nicht durch die relativen Werte der wirklichen Relaxationszeiten beschränkt ist. Sie brauchen weder gleich noch sehr ungleich zu sein. Das bietet die größtmögliche Anwendungsbreite, jedoch muß die Genauigkeit noch weiter geprüft werden.

5. Abschließende Bemerkungen

Die Messung der Spin-Gitter-Relaxationszeiten kann den Bereich der durch Linienformanalyse erfaßbaren Barrieren nach oben und nach unten ausdehnen (siehe die Zusammenfassung in Abb. 1; die Grenzen sind nicht ganz scharf).

Im Bereich sehr schneller Rotationsprozesse lassen sich mit der Woessner-Methode semiquantitativ Barrieren in Systemen bestimmen, deren Relaxation durch den Dipol-Dipol- oder den quadrupolaren Mechanismus dominiert ist. Die Methode hat viele systematische Fehler, die relativen Geschwindigkeiten in einer homologen Reihe scheinen jedoch zuverlässig wiedergegeben zu werden. Für Systeme, deren Relaxation durch Spin-Rotation dominiert ist, bietet das Ellis-Verfahren eine Alternative zur Woessner-Methode.

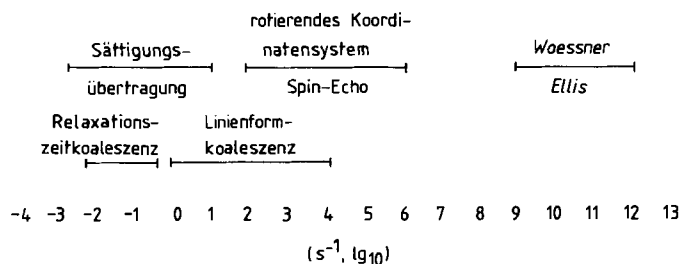


Abb. 1. Der dynamische Bereich der NMR-Methoden zur Erfassung von Geschwindigkeitskonstanten (s^{-1} , in einer logarithmischen Skala der Basis 10).

Dieses Verfahren ist stark parametrisiert, und es ist erst wenig benutzt worden. Beide Methoden sind zur Zeit auf Rotationen von CH_3 - oder CH_2X -Gruppen beschränkt. Für höhere Barrieren kann die $T_{1\rho}$ -Methode auf Systeme angewendet werden, die auch bei sehr tiefen Temperaturen noch keine Linienaufspaltungen geben. Dieses Verfahren hat keine Einschränkungen durch Symmetrie der austauschenden Spezies und ist nicht so anfällig gegen systematische Fehler wie die Woessner-Methode. Besonders für Messungen der Kinetik von Systemen mit niedrigen bis mittleren Barrieren ist von dieser Methode einiges zu erwarten. Mittlere bis hohe Barrieren hingegen sollten die Domäne der Methode der Sättigungsübertragung (Forsén-Hoffman-Methode) sein. Die Lebensdauern und Relaxationszeiten der austauschenden Spezies A und B können unabhängig von der relativen Größe von T_{1A} und T_{1B} ermittelt werden, wenn der Spektroskopiker die Ausrüstung zur Verfügung hat, die selektive Einstrahlungen und schnelle, wiederholte Aufnahmen (rapid repetitive scans) ermöglicht. Anderenfalls müssen die Relaxationszeiten unabhängig gemessen werden, und das Ergebnis gilt nur, wenn $T_{1A} = T_{1B}$ ist. Austauschgeschwindigkeiten für hohe Barrieren können durch die Analyse der Koaleszenz der Relaxationszeiten erhalten werden. Die übliche Inversionserholungs-Methode zur Bestimmung von $T_{1A} = T_{1B}$ gibt falsche Werte, wenn die Lebensdauern und die Relaxationszeiten von gleichen Größenordnungen sind. Für nicht-selektive Einstrahlung ohne Sättigungsübertragung können die Geschwindigkeiten relativ leicht gemessen werden, wenn die wirklichen Relaxationszeiten sich sehr stark unterscheiden ($T_{1B} \ll T_{1A}$). Eine Regressionsanalyse im Koaleszenzbereich führt auch zu Lebensdauern und wirklichen Relaxationszeiten, wenn die letzteren sehr ähnlich sind. Dieses Verfahren ist zwar kaum geprüft, es verspricht aber, für Barrieren nahe beim oder oberhalb des Linienformkoaleszenzbereiches allgemein anwendbar zu sein.

Die Methoden der Relaxationszeitmessungen überspannen einen Bereich der zu ermittelnden Barrieren von nahe 0 kcal/mol bis eventuell über 30 kcal/mol; dies entspricht 15 Größenordnungen in den Geschwindigkeiten (Abb. 1). Sie bieten nicht nur eine Alternative zum klassischen Verfahren der Linienkoaleszenz, sondern erweitern sogar den dadurch erfaßbaren Bereich. Das Arbeitsgebiet entwickelt sich noch schnell, so daß Restriktionen, aber auch Erweiterungen und daneben ganz neue Methoden erwartet werden können.

Die Autoren danken der National Science Foundation und den National Institutes of Health für die Unterstützung dieser Arbeit. Wir danken Dr. Donald E. Woessner und Prof. Horst Kessler für wertvolle Hinweise.

- [1] H. S. Gutowsky, D. W. McCall, C. P. Slichter, *J. Chem. Phys.* **21**, 279 (1953); J. A. Pople, W. G. Schneider, H. J. Bernstein: *High-resolution Nuclear Magnetic Resonance*, McGraw-Hill, New York 1959, Kapitel 10.
- [2] J. B. Lambert, H. F. Shurvell, L. Verbit, R. G. Cooks, G. H. Stout: *Organic Structural Analysis*, Part 1, Macmillan, New York 1976, Kapitel 6.
- [3] G. Binsch, H. Kessler, *Angew. Chem.* **92**, 445 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19**, 411 (1980).
- [4] E. Breitmaier, K.-H. Spohn, S. Berger, *Angew. Chem.* **87**, 152 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14**, 144 (1975).
- [5] J. R. Lyerla, C. S. Yannoni, D. Bruck, C. A. Fyfe, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 4770 (1979).
- [6] D. E. Woessner, *J. Chem. Phys.* **37**, 647 (1962).
- [7] D. E. Woessner, B. S. Snowden, Jr., G. H. Meyer, *J. Chem. Phys.* **50**, 719 (1969).
- [8] N. Platzer, *Org. Magn. Reson.* **11**, 350 (1978).
- [9] J. B. Lambert, R. J. Nienhuis, R. B. Finzel, *J. Phys. Chem.* **85**, 1170 (1981).
- [10] J. W. Blunt, J. B. Stothers, *J. Magn. Reson.* **27**, 515 (1977).
- [11] D. E. Axelson, C. E. Holloway, *Can. J. Chem.* **54**, 2820 (1976).
- [12] K. H. Ladner, D. K. Dalling, D. M. Grant, *J. Phys. Chem.* **80**, 1783 (1976).
- [13] A. Ericsson, J. Kowalewski, T. Liljefors, P. Stilbs, *J. Magn. Reson.* **38**, 9 (1980).
- [14] K. F. Kuhlmann, D. M. Grant, *J. Chem. Phys.* **55**, 2998 (1971); J. R. Lyerla, Jr., D. M. Grant, *J. Phys. Chem.* **76**, 3213 (1972).
- [15] T. D. Alger, D. M. Grant, R. K. Harris, *J. Phys. Chem.* **76**, 281 (1972).
- [16] S. W. Collins, T. D. Alger, D. M. Grant, K. F. Kuhlmann, J. C. Smith, *J. Phys. Chem.* **79**, 2031 (1975).
- [17] J. W. ApSimon, H. Beierbeck, J. K. Saunders, *Can. J. Chem.* **53**, 338 (1975).
- [18] A. Allerhand, D. Doddrell, R. Komoroski, *J. Chem. Phys.* **55**, 189 (1971).
- [19] J. B. Lambert, R. J. Nienhuis, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 6659 (1980).
- [20] H. Beierbeck, R. Martino, J. K. Saunders, *Can. J. Chem.* **58**, 102 (1980).
- [21] W. A. Mellink, R. Kaptein, *Org. Magn. Reson.* **13**, 279 (1980).
- [22] J. Kowalewski, A. Ericsson, *J. Phys. Chem.* **83**, 2644 (1979).
- [23] M. Baldo, A. Forchioni, K. J. Irgolic, G. C. Pappalardo, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 97 (1978).
- [24] D. E. Woessner, B. S. Snowden, Jr., *Adv. Mol. Relaxation Processes* **3**, 181 (1972).
- [25] L. G. Werbelow, D. M. Grant, *Can. J. Chem.* **55**, 1558 (1977); *Adv. Magn. Reson.* **9**, 189 (1977); *J. Chem. Phys.* **63**, 4742 (1975).
- [26] J. D. Cutnell, J. A. Glasel, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 264 (1976).
- [27] E. Haslinger, R. M. Lynden-Bell, *J. Magn. Reson.* **31**, 33 (1978).
- [28] K. Dill, A. Allerhand, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 4376 (1979).
- [29] Siehe [2], S. 138–139.
- [30] D. E. Woessner, *J. Chem. Phys.* **42**, 1855 (1965).
- [31] D. Wallach, W. T. Huntress, Jr., *J. Chem. Phys.* **50**, 1219 (1969).
- [32] D. Wallach, *J. Phys. Chem.* **73**, 307 (1969).
- [33] C. Brevard, J. P. Kintzinger, J. M. Lehn, *Tetrahedron* **28**, 2447 (1972).
- [34] R. A. Assink, J. Jonas, *J. Chem. Phys.* **53**, 1710 (1970).
- [35] M. D. Zeidler, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **69**, 659 (1965).
- [36] E. von Goldammer, M. D. Zeidler, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **73**, 4 (1969).
- [37] H. D. Rudolph, A. Jaeschke, P. Wendling, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **70**, 1172 (1966); H. D. Rudolph, H. Dreizler, A. Jaeschke, P. Wendling, *Z. Naturforsch. A* **22**, 940 (1967).
- [38] A. P. Zens, P. D. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 5685 (1975).
- [39] J. B. Lambert, D. A. Netzel, *J. Magn. Reson.* **20**, 575 (1975).
- [40] J. B. Lambert, R. J. Nienhuis, unveröffentlichte Ergebnisse von *p*-substituierten Toluol-Derivaten sowie von 1-substituierten *cis*- und *trans*-Propenen.
- [41] R. F. Jordan, J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 4853 (1979).
- [42] D. M. Doddrell, M. R. Bendall, A. J. O'Connor, D. T. Pegg, *Aust. J. Chem.* **30**, 943 (1977).
- [43] A. Tancredo, P. S. Pizani, C. Mendonca, H. A. Farach, C. P. Poole, Jr., P. D. Ellis, R. A. Byrd, *J. Magn. Reson.* **32**, 227 (1978).
- [44] A. Allerhand, F.-M. Chen, H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.* **42**, 3040 (1965).
- [45] L. W. Reeves in L. M. Jackman, F. A. Cotton: *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Academic Press, New York 1975, Kapitel 4.
- [46] S. Meiboom, *J. Chem. Phys.* **34**, 375 (1961).
- [47] C. Deverell, R. E. Morgan, J. H. Strange, *Mol. Phys.* **18**, 553 (1970).
- [48] P. Stilbs, M. E. Moseley, *J. Magn. Reson.* **31**, 55 (1978).
- [49] D. M. Doddrell, M. R. Bendall, P. F. Barron, D. T. Pegg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 77; D. M. Doddrell, P. F. Barron, J. Field, *Org. Magn. Reson.* **13**, 119 (1980).
- [50] M. Ohuchi, T. Fujito, M. Imanari, *J. Magn. Reson.* **35**, 415 (1979).
- [51] H. E. Bleich, A. R. Day, R. J. Freer, J. A. Glasel, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **87**, 1146 (1979).
- [52] H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **28**, 430 (1958).
- [53] S. Forsén, R. A. Hoffman, *J. Chem. Phys.* **39**, 2892 (1963).
- [54] J. W. Faller, *Determination Org. Struct. Phys. Methods* **5**, 75 (1973).
- [55] B. E. Mann, *J. Magn. Reson.* **21**, 17 (1976).
- [56] F. A. L. Anet, A. J. R. Bourn, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 760 (1967).
- [57] D. S. Kabakoff, E. Namanworth, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3234 (1970).
- [58] S. A. Sherrod, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5513 (1972); S. A. Sherrod, R. L. daCosta, R. A. Barnes, V. Boekelheide, *ibid.* **96**, 1565 (1974).
- [59] B. E. Mann, *J. Magn. Reson.* **25**, 91 (1977).
- [60] F. W. Dahlquist, K. J. Longmuir, R. B. DuVernet, *J. Magn. Reson.* **17**, 406 (1975); I. D. Campbell, C. M. Dobson, R. G. Ratcliffe, R. J. P. Williams, *ibid.* **29**, 397 (1978).
- [61] M. Feigel, H. Kessler, D. Leibfritz, A. Walter, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 1943 (1979).
- [62] J. S. Leigh, Jr., *J. Magn. Reson.* **4**, 308 (1971).
- [63] A. C. McLaughlin, J. S. Leigh, Jr., *J. Magn. Reson.* **9**, 296 (1973).
- [64] H. Strehlow, J. Frahm, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **79**, 57 (1975).
- [65] J. B. Lambert, J. W. Keepers, *J. Magn. Reson.* **38**, 233 (1980).