

NMR-Nomenklatur: Kernspineigenschaften und Konventionen für die Angabe chemischer Verschiebungen**

Obmann: *Stefan Berger** und Übersetzer: *Uta Zeller, Leipzig*

1. Einleitung

Ein charakteristisches Merkmal der NMR-Technik sind die isotopenspezifischen Signale. Das heißt, jedes Signal kann eindeutig einem Element und einem Kern zugeordnet werden. Daraus folgen zwei weitere Merkmale: 1) Es gibt eine enge Verbindung zur Chemie und insbesondere zum Periodensystem, da fast alle Elemente untersucht werden können; 2) die Spineigenschaften eines jeden Isotops müssen sauber tabelliert und genau verstanden werden. Es ist ein Hauptziel dieses Beitrags, solche Informationen zu liefern.

Jede wissenschaftliche Disziplin benötigt den Austausch von Ideen und Ergebnissen, um effektiv sein zu können, was nur möglich ist, wenn Einigkeit über die Bedeutung der verwendeten Begriffe herrscht. Die Kommunikation wird erheblich erleichtert, wenn es universell anerkannte Vor-

schriften für die Messung und die Wiedergabe der Messgrößen mit ihren Einheiten und Symbolen gibt. Das Ziel hier ist die Festlegung einer Reihe von Definitionen und Vorschriften in Bezug auf die chemische Verschiebung (und Abschirmung) sowie die Auflistung von Resonanzfrequenzen für Referenzsignale zu jedem magnetisch aktiven Kern.

Innerhalb der IUPAC ist die Kommission I.5 für Molekülstruktur und -spektroskopie verantwortlich. Bisher hat diese Kommission nur drei Berichte veröffentlicht, die sich speziell mit der NMR-Technik beschäftigen.^[1–3] Die zwei älteren behandeln die chemische Verschiebung, wobei selbst die jüngere der beiden Publikationen so alt ist, dass sie die seitherigen Veränderungen in der NMR-Welt weitgehend entwertet haben. Kürzlich wurden allerdings Konventionen für die chemischen Verschiebungen von fünf Kernen, die von breitem biochemischem Interesse sind, in

eine IUPAC-Empfehlung aufgenommen, die von der Kommission I.7, Biophysical Chemistry, entwickelt wurde.^[4] Hier geht es um die Erweiterung dieser Empfehlung auf alle NMR-spektroskopisch aktiven Kerne und die gesamte Chemie, um einen umfassenderen Leitfaden für die wichtigen Faktoren bei der Referenzierung chemischer Verschiebungen zu liefern. Eine Zusammenfassung der Eigenschaften aller NMR-spektroskopisch beobachtbarer Kerne wird ebenfalls gegeben.

2. Kernspineigenschaften

Die NMR-Spektroskopie basiert auf den magnetischen Eigenschaften vieler Isotope der Elemente des Periodensystems. Deshalb ist eine allgemein zugängliche Liste dieser Eigenschaften wichtig, wie sie die Tabellen 1–3 bieten. Dort sind für jedes stabile Isotop und für jedes langlebige radioaktive Isotop mit einem Spin ungleich null folgende Angaben aufgeführt:

- 1) Die Kernspinkquantenzahl I des Kerns im Grundzustand.^[*] Sie definiert die Größe des Spindrehimpulsvektors (und damit des magnetischen Dipolmoments – siehe unten). Die z -Komponente des Spins wird mit m_I bezeichnet.
- 2) Die natürliche Isotopenhäufigkeit x , angegeben als Molbruch in %.
- 3) Das magnetische Dipolmoment μ als Vielfaches des Kernmagnetons μ_N . Es sei darauf hingewiesen, dass wir uns entschieden haben, den gesam-

Die *Angewandte Chemie* veröffentlicht Übersetzungen von Recommendations und Technical Reports der IUPAC, um die chemische Fachsprache im Deutschen zu fördern. Sauber definierte Begriffe und klare Nomenklaturregeln bilden die Basis für eine Verständigung zwischen den Wissenschaftlern einer Disziplin und sind für den Austausch zwischen Wissenschafts- und Fachsprache sowie Allgemeinsprache essenziell. Alle Übersetzungen werden von einem ausgewiesenen Experten (dem „Obmann“) geprüft, korrigiert und autorisiert. Die nächste Übersetzung („organische Photochromie“) ist für Heft 25/2004 vorgesehen. Empfehlungen von Themen und Obleuten sind willkommen.

[*] Prof. Dr. S. Berger
Institut für Analytische Chemie
Universität Leipzig
Linnéstraße 2
04103 Leipzig (Deutschland)
Fax: (+49) 341-97-11833
E-mail: stberger@rz.uni-leipzig.de

[**] Copyright© der englischen Fassung, die unter dem Titel „NMR Nomenclature. Nuclear Spin Properties and Conventions for Chemical Shifts“ von R. K. Harris (Durham, USA), E. D. Becker (Maryland, USA), S. Cabral de Menezes (Rio de Janeiro, Brasilien), R. Goodfellow (Bristol, Großbritannien) und P. Granger (Strasbourg, Frankreich) für die Veröffentlichung in *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 1795–1818^[69] vorbereitet wurde: International Union of Pure and Applied Chemistry, 2001. – Wir danken der IUPAC für die Genehmigung zum Druck einer deutschen Fassung dieser Recommendation.

[*] Für die NMR-Spektroskopie ist nur die Spinkquantenzahl des energieärmsten Kernzustands relevant, für die Mößbauer-Spektroskopie dagegen auch die energiereicheren Zustände.

ten Vektorwert von μ zu verwenden, der gemäß Gleichung (1) definiert

$$|\mu|/\mu_N = |\gamma|\hbar[I(I+1)]^{1/2}/\mu_N \quad (1)$$

ist, in der γ das gyromagnetische Verhältnis und \hbar die Planck-Konstante geteilt durch 2π bedeuten. In anderen Quellen findet man häufig nur den Maximalwert der z -Komponente von μ , der als $\mu_z = \gamma\hbar I$ definiert ist, auch wenn darauf oft nicht explizit hingewiesen wird. Das Vorzeichen von μ in den Tabellen 1–3 kennzeichnet seine Richtung relativ zum Spindrehimpulsvektor.

- 4) Das gyromagnetische Verhältnis γ (manchmal auch als magnetogyrisches Verhältnis bezeichnet). Die SI-Basiseinheiten dieser Größe sind (Kreisfrequenz)/(magnetische Induktion) und werden normalerweise mit $\text{rads}^{-1}\text{T}^{-1}$ angegeben.
- 5) Die Rezeptivität des Kerns in seiner natürlichen Häufigkeit, die die Stärke des NMR-Signals beeinflusst. Eine gebräuchliche Definition^[5] geht von der Proportionalität der Rezeptivität zu $\gamma^3 \times I(I+1)$ aus. In der Praxis ist es üblich, relative Rezeptivitäten anzugeben, die sich auf die Rezeptivitäten der allgemein verwendeten Kerne ^1H (Proton) und ^{13}C beziehen und entsprechend als D^P bzw. D^C bezeichnet werden. Beide Angaben findet man in den Tabellen 1 und 2.
- 6) Das Quadrupolmoment Q für Kerne mit einer Spinquantenzahl $I > \frac{1}{2}$ (nur Tabellen 2 und 3). Quadrupolmomente liegen in der Größenordnung von 10^{-30} m^2 , d.h. fm^2 , werden aber oft auch in Einheiten von barn (10^{-28} m^2) angegeben, wobei $1 \text{ barn} = 100 \text{ fm}^2$ ist.
- 7) Der Linienbreitfaktor l für Quadrupolkerne, der gemäß Gleichung (2) definiert ist.^[5] Verbunden

$$l = Q^2 (2I+3)/[I^2 (2I-1)] \quad (2)$$

mit der Rezeptivität (z.B. als D^C/l) ist diese Größe ein guter Richtwert für den Aufwand, mit dem man das Lösungsspektrum eines Quadrupolkerns bei ähnlicher Symmetrie seiner Umgebung und ähnlicher Molekülmobilität erhält. In der Praxis können jedoch sowohl Sym-

metrie als auch Mobilität so verschieden sein, dass Veränderungen von mehreren Zehnerpotenzen möglich sind.

Tabelle 1 enthält die Werte der Spin- $\frac{1}{2}$ -Kerne, Tabelle 2 die der Quadrupolkerne, allerdings ohne die Lanthanoid- und Actinoidkerne. Diese sind separat in Tabelle 3 aufgeführt. Viele der Werte in den Tabellen 1–3 stammen aus dem „Grünen Buch“ der IUPAC,^[6] aber es wurden auch zusätzliche Informationen aufgenommen (vor allem zu Resonanzfrequenzen und Quadrupolmomenten). Eine Version der Tabellen 1–3 wurde bereits veröffentlicht,^[7] die hier wiedergegebenen enthalten jedoch Resonanzfrequenzen, die so überarbeitet wurden, dass sie mit der empfohlenen Primärreferenzverbindung (siehe Abschnitt 3.5) konsistent sind. Zusätzlich wurden einige neue Resonanzfrequenzmessungen sowie Informationen zu den Bedingungen, unter denen die NMR-Daten ermittelt wurden (Probe), und wichtige Literaturverweise aufgenommen.

3. Chemische Verschiebung

3.1. Hintergrund

Seit der Entdeckung der chemischen Verschiebung 1950 hat sich die NMR-Spektroskopie zu einer für die Chemie und die angrenzenden Disziplinen essenziellen Methode entwickelt. Unter der chemischen Verschiebung versteht man den Unterschied in den Resonanzfrequenzen [üblicherweise als Bruch ausgedrückt – siehe Gl. (4)] von Kernen in unterschiedlichen chemischen Umgebungen (oder unter unterschiedlichen physikalischen Bedingungen). Diese Effekte beruhen auf Unterschieden in der Abschirmung der Kerne durch ihre elektronische Umgebung, und das Konzept der chemischen Verschiebung wird durch Gleichung (3)

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 (1 - \sigma) \quad (3)$$

beschrieben. Diese Gleichung definiert eine Beziehung der Resonanzfrequenz ν (normalerweise im Radiofrequenzbereich) mit der angelegten magnetischen Flussdichte B_0 über das gyromagnetische Verhältnis des Kerns und die

Abschirmungskonstante σ . Im SI-Einheitensystem wird ν in Hz (normalerweise mehrere Dutzend bis mehrere Hundert MHz) und B_0 in Tesla (T) angegeben, σ ist eine dimensionslose Größe (die im Allgemeinen in ppm angegeben wird). Gleichung (3) wird normalerweise für isotrope Medien (Flüssigkeiten, Lösungen und Gase) genutzt, bei denen σ als skalare Größe angenommen werden kann. σ hängt in Wirklichkeit von der Orientierung des Moleküls im angelegten Magnetfeld ab und kann nur deshalb als skalare Größe wiedergegeben werden, weil die rasche isotrope Bewegung der Moleküle zu einer Mittelung führt. Bei vielen Experimenten mit festen Proben und Flüssigkristallen (und deren Lösungen) muss σ deshalb korrekt als Tensor zweiter Ordnung angewendet werden.

Frequenzen können sehr genau gemessen werden, magnetische Flussdichten dagegen nicht. Folglich akzeptieren die Chemiker schon lange, dass normalerweise nur relative σ -Werte mit hoher Genauigkeit ermittelt werden können, obwohl sie im Prinzip gerne die absoluten σ -Werte wissen würden. Deshalb wurde schon zu Beginn der NMR-Spektroskopie das Konzept eines Standardreferenzsignals entwickelt. Das erfordert einige Entscheidungen, darunter folgende, auf die anschließend detailliert eingegangen werden wird:

1. Soll die chemische Verschiebung auf Resonanzfrequenzen oder auf Abschirmungen bezogen werden?
2. Welche Verbindung soll als Referenzmaterial dienen?
3. Welche weiteren Bedingungen müssen für die Referenzierung spezifiziert werden?
4. Sollen verschiedene Referenzmaterialien für verschiedene Kerne verwendet werden oder soll man versuchen, sie zu verknüpfen?

In der Anfangszeit der NMR-Spektroskopie wurde Resonanz normalerweise durch Änderung des angelegten Feldes B_0 erreicht. Es war deshalb naheliegend, von einer positiven chemischen Verschiebung zu sprechen, wenn die untersuchte Verbindung bei stärkerem Feld Resonanz zeigte als die Referenzverbindung. Nach Gleichung (3) ist dies gleichbedeutend mit einer größeren Abschirmung der untersuchten Verbindung als der Referenzverbindung – eine

Tabelle 1: Die Spineigenschaften von Spin- $\frac{1}{2}$ -Kernen.^[a]

Isotop ^[b]	natürliche Häufigkeit x [%] ^[c]	magnetisches Moment μ [μ_N] ^[d]	gyromagnetisches Verhältnis γ [$10^7 \text{ rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$] ^[d]	Frequenzverhältnis Ξ [%] ^[d]	Referenzverbindung	Probe ^[f]	Lit. für Ξ	relative Rezeptivität ^[g] D^p	D^c
^1H	99.9885	4.837353570	26.7522128	100.000000 ^[h]	Me_4Si	CDCl_3 , $\varphi = 1\%$	–	1.000	5.87×10^3
^3H ^[i]	–	5.159714367	28.5349779	106.663974	$[\text{}^3\text{H}_2]\text{Me}_4\text{Si}$	[j]	[10]	–	–
^3He	1.37×10^{-4}	–3.685154336	–20.3801587	76.179437	He	Gas	[11]	6.06×10^{-7}	3.56×10^{-3}
^{13}C	1.07	1.216613	6.728284	25.145020	Me_4Si	CDCl_3 , $\varphi = 1\%$	[12, 13]	1.70×10^{-4}	1.00
^{15}N	0.368	–0.49049746	–2.71261804	10.136767	MeNO_2	in Substanz/ CDCl_3 ^[k]	[9]	3.84×10^{-6}	2.25×10^{-2}
^{19}F	100	4.553333	25.18148	94.094011	CCl_3F	[j]	[14]	0.834	4.90×10^3
^{29}Si	4.67	–0.96179	–5.3190	19.867187	Me_4Si	CDCl_3 , $\varphi = 1\%$	[15]	3.67×10^{-4}	2.16
^{31}P	100	1.95999	10.8394	40.480742	H_3PO_4	[j]	[16]	6.65×10^{-2}	3.91×10^2
^{57}Fe	2.119	0.1569636	0.8680624	3.237778	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	C_6D_6 ^[l]	[9]	7.24×10^{-7}	4.25×10^{-3}
^{77}Se	7.63	0.92677577	5.1253857	19.071513	Me_2Se	in Substanz/ C_6D_6 ^[k]	[9]	5.37×10^{-4}	3.15
^{89}Y	100	–0.23801049	–1.3162791	4.900198	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3$	$\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ ^[m]	[9]	1.19×10^{-4}	0.700
^{103}Rh	100	–0.1531	–0.8468	3.186447 ^[n,o]	$[\text{Rh}(\text{acac})_3]$ ^[p]	CDCl_3 , gesätt.	[18]	3.17×10^{-5}	0.186
(^{107}Ag)	51.839	–0.19689893	–1.0889181	4.047819	AgNO_3	D_2O , gesätt.	[9]	3.50×10^{-5}	0.205
^{109}Ag	48.161	–0.22636279	–1.2518634	4.653533	AgNO_3	D_2O , gesätt.	[9]	4.94×10^{-5}	0.290
(^{111}Cd)	12.80	–1.0303729	–5.6983131	21.215480	Me_2Cd	in Substanz ^[q]	[19]	1.24×10^{-3}	7.27
^{113}Cd ^[q]	12.22	–1.0778568	–5.9609155	22.193175	Me_2Cd	in Substanz ^[q]	[19]	1.35×10^{-3}	7.94
(^{115}Sn)	0.34	–1.5915	–8.8013	32.718749	Me_2Sn	in Substanz/ C_6D_6 ^[k]	[9]	1.21×10^{-4}	0.711
(^{117}Sn)	7.68	–1.73385	–9.58879	35.632259	Me_2Sn	in Substanz/ C_6D_6 ^[k]	[9]	3.54×10^{-3}	20.8
^{119}Sn	8.59	–1.81394	–10.0317	37.290632	Me_2Sn	in Substanz/ C_6D_6 ^[k]	[9]	4.53×10^{-3}	26.6
(^{123}Te)	0.89	–1.276431	–7.059098	26.169742	Me_2Te	in Substanz/ C_6D_6 ^[k]	[9]	1.64×10^{-4}	0.961
^{125}Te	7.07	–1.5389360	–8.5108404	31.549769	Me_2Te	in Substanz/ C_6D_6 ^[k]	[9]	2.28×10^{-3}	13.4
^{129}Xe	26.44	–1.347494	–7.452103	27.810186	XeOF_4	in Substanz ^[q]	[20, 21]	5.72×10^{-3}	33.6
^{183}W	14.31	0.20400919	1.1282403	4.166387	Na_2WO_4	D_2O , 1 M	[11]	1.07×10^{-5}	6.31×10^{-2}
^{187}Os	1.96	0.1119804	0.6192895	2.282331	OsO_4	CCl_4 , 0.98 M	[22]	2.43×10^{-7}	1.43×10^{-3}
^{195}Pt	33.832	1.0557	5.8385	21.496784 ^[n]	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	D_2O , 1.2 M	[9]	3.51×10^{-3}	20.7
^{199}Hg	16.87	0.87621937	4.8457916	17.910822	Me_2Hg ^[h]	in Substanz	[11]	1.00×10^{-3}	5.89
(^{203}Tl)	29.524	2.80983305	15.5393338	57.123200 ^[s]	$\text{Ti}(\text{NO}_3)_3$	[j]	[24]	5.79×10^{-2}	3.40×10^2
^{205}Tl	70.476	2.83747094	15.6921808	57.683838	$\text{Ti}(\text{NO}_3)_3$	[j]	[25]	0.142	8.36×10^2
^{207}Pb	22.1	1.00906	5.58046	20.920599	Me_4Pb	in Substanz/ C_6D_6 ^[k]	[9]	2.01×10^{-3}	11.8

[a] Es sind alle stabilen Spin- $\frac{1}{2}$ -Isotope außer denen der Lanthanoide und Actinoide sowie die meisten radioaktiven Spin- $\frac{1}{2}$ -Isotope aufgenommen. [b] Die in Klammern stehenden Kerne sind die Isotope eines Elements, die als nicht besonders geeignet für NMR-Studien erachtet werden. [c] Die Werte sind die „repräsentativen Isotopenzusammensetzung“ von Rosman et al. in Lit. [8]. Dort sind auch die Fehlergrenzen angegeben. [d] Die Werte wurden aus den von Mills et al. in Lit. [6], S. 98–104 zusammengestellten Werten $\mu_{\text{max}}/\mu_N = \gamma h I / \mu_N$ abgeleitet. Dort sind auch die Fehlergrenzen angegeben. [e] Verhältnis der Resonanzfrequenz der Referenzverbindung zu der der TMS-Protonen bei unendlicher Verdünnung (in der Praxis bei $\varphi = 1\%$) in CDCl_3 . [f] $m \equiv$ Molarität in mol pro dm^3 Lösung, $M \equiv$ Molalität in mol pro kg Lösungsmittel. Einige Ergebnisse aus Lit. [9] waren ursprünglich^[7] auf eine TMS-Konzentration von 4.75 m in CDCl_3 bezogen, sie wurden aber so korrigiert, dass sie sich nun auf eine verdünnte Lösung ($\varphi = 1\%$) von TMS in CDCl_3 beziehen. [g] D^p ist die Rezeptivität bezogen auf die von ^1H , D^c die Rezeptivität bezogen auf die von ^{13}C .^[5] [h] Definierter Wert (siehe Text). [i] Radioaktiv (Halbwertszeit 12 a). [j] Siehe zit. Lit. [k] Eine kleine Menge Locksubstanz ($\varphi < 10\%$) in der reinen Flüssigkeit. [l] $\varphi = 20\%$ C_6D_6 in $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$. [m] $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ -Lösung unbekannter Konzentration. [n] Alternativ wurden die Werte 3.160000 und 21.400000 MHz^[17] als Bezugswerte für ^{103}Rh bzw. ^{195}Pt vorgeschlagen. [o] Stark temperaturabhängig. [p] $\text{acac} \equiv$ Acetylacetonat. [q] Langlebiges radioaktives Isotop. [r] Wegen ihrer hohen Toxizität sollte diese Verbindung auf keinen Fall direkt verwendet werden.^[23] [s] Abgeleitet von den Daten in Lit. [24, 25].

Sichtweise, die vor allem von Theoretikern vertreten wurde, die sich vorrangig mit σ beschäftigten. Der erste klare Konsens über eine experimentelle Referenzverbindung für die NMR-Spektroskopie von Protonen (der damals wegen seiner hohen Empfindlichkeit populärster Kern) wurde für Tetramethylsilan (TMS) erreicht, das Tiers 1958 eingeführt hatte.^[44] Allerdings wurden sowohl für die ^1H -NMR-Spektroskopie als auch für die anderer Kerne mehrere Skalen für die chemische Verschiebung genutzt, von denen einige parallel zum Magnetfeld anstiegen, andere dagegen mit abnehmendem Magnetfeld (also mit steigender Frequenz) zunahmen.

1972 empfahl die IUPAC in einer Veröffentlichung, die sich vorrangig mit der ^1H -NMR-Spektroskopie befasste,^[1] die in Gleichung (4) formulierte Defini-

$$\delta_{\text{X,Probe}} = \left(\frac{\nu_{\text{X,Probe}} - \nu_{\text{X,Referenz}}}{\nu_{\text{X,Referenz}}} \right) \times 10^6 \quad (4)$$

tion der chemischen Verschiebung des Resonanzsignals eines Kernes X. Für Protonen, für die TMS die Referenzsubstanz ist, ergibt diese Regelung positive Werte mit steigender Frequenz, und die meisten Protonenverschiebungen sind dann positiv. Eine zweite IUPAC-Veröffentlichung^[2] erweiterte 1976 die Empfehlungen auf andere Kerne, immer mit der Festlegung eines positiven Vorzeichens bei höherer Frequenz.

Da σ eigentlich eine Tensorgröße ist, gilt dies natürlich auch für δ . Hier soll es jedoch ausschließlich um isotrop gemittelte δ -Werte gehen, weil normalerweise nur sie für die Lösungs-NMR-Spektroskopie von Bedeutung sind. Die Tensor-

eigenschaften von σ und δ könnten Gegenstand einer Folgeveröffentlichung werden.

3.2. Weiterhin gültige Empfehlungen

An dieser Stelle halten wir es für angebracht, die Empfehlungen der beiden früheren IUPAC-Veröffentlichungen zur NMR-Spektroskopie^[1,2] (in ihnen sind auch Spektren gezeigt) anzuführen, soweit sie die chemische Verschiebung betreffen und die wir mit einer Ausnahme (siehe Punkt 6) aufrechterhalten. Sie befassen sich mit Notationsfragen, vor allem im Hinblick auf Veröffentlichungen in chemischen Fachzeitschriften. An einigen Stellen verwenden wir vom Originaltext abweichende Formulierungen und in

Tabelle 2: Die Spineigenschaften von Quadrupolkernen.^[a]

Isotop ^[b]	Spin ^[c]	natürliche Häufigkeit x [%] ^[c]	magnetisches Moment μ [μ_N] ^[d]	gyromagnetisches Verhältnis γ [10^7 rad s ⁻¹ T ⁻¹] ^[d]	Quadrupolmoment Q [fm ²] ^[d]	Frequenzverhältnis Ξ [%] ^[d]	Referenzverbindung	Probe ^[e]	Lit. für Ξ	Linienbreitenfaktor I [fm ⁴] ^[h]	relative Rezeptivität ^[f] D_p D_c
² H ^[i]	1	0.0115	1.21260077	4.10662791	0.2860	15.350609	(CD ₃) ₄ Si	in Substanz	[15]	0.41	1.11×10 ⁻⁶ 6.52×10 ⁻³
⁶ Li	1	7.59	1.1625637	3.9371709	-0.0808	14.716086	LiCl	D ₂ O, 9.7 m	[9]	0.033	6.45×10 ⁻⁴ 3.79
⁷ Li	3/2	92.41	4.20407505	10.3977013	-4.01	38.863797	LiCl	D ₂ O, 9.7 m	[9]	21	0.271 1.59×10 ³
⁹ Be	3/2	100	-1.520136	-3.759666	5.288	14.051813	BeSO ₄	D ₂ O, 0.43 m	[9]	37	1.39×10 ⁻² 81.5
¹⁰ B	3	19.9	2.0792055	2.8746786	8.459	10.743658	BF ₃ ·Et ₂ O	CDCl ₃ ^[k]	[29]	14	3.95×10 ⁻³ 23.2
¹¹ B	3/2	80.1	3.4710308	8.5847044	4.059	32.083974	BF ₃ ·Et ₂ O	CDCl ₃ ^[k]	[29]	22	0.132 7.77×10 ²
¹⁴ N ^[i]	1	99.632	0.57100428	1.9337792	2.044	7.226317	CH ₃ NO ₂	in Substanz/CDCl ₃ ^[l]	[9]	21	1.00×10 ⁻³ 5.90
¹⁷ O	5/2	0.038	-2.24077	-3.62808	-2.558	13.556457	D ₂ O	in Substanz	[9]	2.1	1.11×10 ⁻⁵ 6.50×10 ⁻²
²¹ Ne	3/2	0.27	-0.854376	-2.11308	10.155	7.894337 ^[m]	Ne	Gas	[9]	140	6.65×10 ⁻⁶ 3.91×10 ⁻²
²³ Na	3/2	100	2.8629811	7.0808493	10.4	26.451900	NaCl	D ₂ O, 0.1 m	[9]	140	9.27×10 ⁻² 5.45×10 ²
²⁵ Mg	5/2	10.00	-1.01220	-1.63887	19.94	6.121635	MgCl ₂	D ₂ O, 11 m	[9]	130	2.68×10 ⁻⁴ 1.58
²⁷ Al	5/2	100	4.3086865	6.9762715	14.66	26.056859	Al(NO ₃) ₃	D ₂ O, 1.1 m	[9]	69	0.207 1.22×10 ³
³³ S	3/2	0.76	0.8311696	2.055685	-6.78	7.676000	(NH ₄) ₂ SO ₄	D ₂ O, gesätt.	[9]	61	1.72×10 ⁻⁵ 0.101
³⁵ Cl	3/2	75.78	1.061035	2.624198	-8.165	9.797909	NaCl	D ₂ O, 0.1 m	[9]	89	3.58×10 ⁻³ 21.0
³⁷ Cl	3/2	24.22	0.8831998	2.184368	-6.435	8.155725	NaCl	D ₂ O, 0.1 m	[9]	55	6.59×10 ⁻⁴ 3.87
³⁹ K	3/2	93.2581	0.50543376	1.2500608	5.85	4.666373	KCl	D ₂ O, 0.1 m	[9]	46	4.76×10 ⁻⁴ 2.79
⁴⁰ K	4	0.0117	-1.4513203	-1.5542854	-7.3	5.802018	KCl	D ₂ O, 0.1 m	[31]	5.2	6.12×10 ⁻⁷ 3.59×10 ⁻³
⁴¹ K	3/2	6.7302	0.27739609	0.68606808	7.11	2.561305 ^[n]	KCl	D ₂ O, 0.1 m	[31]	67	5.68×10 ⁻⁶ 3.33×10 ⁻²
⁴³ Ca	7/2	0.135	-1.494067	-1.803069	-4.08	6.730029 ^[n]	CaCl ₂	D ₂ O, 0.1 m	[32]	2.3	8.68×10 ⁻⁶ 5.10×10 ⁻²
⁴⁵ Sc	7/2	100	5.3933489	6.5087973	-22.0	24.291747	Sc(NO ₃) ₃	D ₂ O, 0.06 m	[9]	66	0.302 1.78×10 ³
⁴⁷ Ti	5/2	7.44	-0.93294	-1.5105	30.2	5.637534	TiCl ₄	in Substanz ^[o]	[9]	290	1.56×10 ⁻⁴ 0.918
⁴⁹ Ti	7/2	5.41	-1.25201	-1.51095	24.7	5.639037	TiCl ₄	in Substanz ^[o]	[9]	83	2.05×10 ⁻⁴ 1.20
⁵¹ V	6	0.250	3.6137570	2.6706490	21.0	9.970309	VOCl ₃	in Substanz/C ₆ D ₆ ^[l]	[9]	17	1.39×10 ⁻⁴ 0.818
⁵¹ V	7/2	99.750	5.8380835	7.0455117	-5.2	26.302948	VOCl ₃	in Substanz/C ₆ D ₆ ^[l]	[9]	3.7	0.383 2.25×10 ³
⁵³ Cr	3/2	9.501	-0.61263	-1.5152	-15.0	5.652496	K ₂ CrO ₄	D ₂ O, gesätt.	[9]	300	8.63×10 ⁻⁵ 0.507
⁵⁵ Mn	5/2	100	4.1042437	6.6452546	33.0	24.789218	KMnO ₄	D ₂ O, 0.82 m	[9]	350	0.179 1.05×10 ³
⁵⁹ Co	7/2	100	5.247	6.332	42.0	23.727074	K ₃ [Co(CN) ₆]	D ₂ O, 0.56 m	[9]	240	0.278 1.64×10 ³
⁶¹ Ni	3/2	1.1399	-0.96827	-2.3948	16.2	8.936051	[Ni(CO) ₄]	in Substanz/C ₆ D ₆ ^[l]	[33]	350	4.09×10 ⁻⁵ 0.240
⁶³ Cu	3/2	69.17	2.8754908	7.1117890	-22.0	26.515473	[Cu(CH ₃ CN) ₄](ClO ₄)	CH ₃ CN, gesätt. ^[j]	[9]	650	6.50×10 ⁻² 3.82×10 ²
⁶⁵ Cu	3/2	30.83	3.07465	7.60435	-20.4	28.403693	[Cu(CH ₃ CN) ₄](ClO ₄)	CH ₃ CN, gesätt. ^[j]	[9]	550	3.54×10 ⁻² 2.08×10 ²
⁶⁷ Zn	5/2	4.10	1.035556	1.676688	15.0	6.256803	Zn(NO ₃) ₂	D ₂ O, gesätt.	[9]	72	1.18×10 ⁻⁴ 0.692
⁶⁹ Ga	3/2	60.108	2.603405	6.438855	17.1	24.001354	Ga(NO ₃) ₃	D ₂ O, 1.1 m	[34]	390	4.19×10 ⁻² 2.46×10 ²
⁷¹ Ga	3/2	39.892	3.307871	8.181171	10.7	30.496704	Ga(NO ₃) ₃	D ₂ O, 1.1 m	[34]	150	5.71×10 ⁻² 3.35×10 ²
⁷³ Ge	9/2	7.73	-0.9722881	-0.9360303	-19.6	3.488315	(CH ₃) ₄ Ge	in Substanz ^[d]	[35]	28	1.09×10 ⁻⁴ 0.642
⁷⁵ As	3/2	100	1.858354	4.596163	31.4	17.122614	NaAsF ₆	CD ₃ CN, 0.5 m	[9]	1300	2.54×10 ⁻² 1.49×10 ²
⁷⁷ Br	3/2	50.69	2.719351	6.725616	31.3	25.053980	NaBr	D ₂ O, 0.01 m	[9]	1300	4.03×10 ⁻² 2.37×10 ²
⁸¹ Br	3/2	49.31	2.931283	7.249776	26.2	27.006518	NaBr	D ₂ O, 0.01 m	[9]	920	4.91×10 ⁻² 2.88×10 ²
⁸³ Kr	9/2	11.49	-1.07311	-1.03310	25.9	3.847600 ^[i]	Kr	Gas	[36]	50	2.18×10 ⁻⁴ 1.28
⁸⁵ Rb	5/2	72.17	1.6013071	2.5927050	27.6	9.654943	RbCl	D ₂ O, 0.01 m	[9]	240	7.67×10 ⁻³ 45.0
⁸⁷ Rb ^[j]	3/2	27.83	3.552582	8.786400	13.35	32.720454	RbCl	D ₂ O, 0.01 m	[9]	240	4.93×10 ⁻² 2.90×10 ²
⁸⁷ Sr	9/2	7.00	-1.2090236	-1.1639376	33.5	4.333822	SrCl ₂	D ₂ O, 0.5 m	[37]	83	1.90×10 ⁻⁴ 1.12
⁹¹ Zr	5/2	11.22	-1.54246	-2.49743	-17.6	9.296298	[Zr(C ₂ H ₅) ₂ Cl ₂]	CH ₂ Cl ₂ , gesätt. ^[j]	[9]	99	1.07×10 ⁻³ 6.26
⁹³ Nb	9/2	100	6.8217	6.5674	-32.0	24.476170	K[NbCl ₆]	CH ₃ CN, gesätt. ^[k]	[9]	76	0.488 2.87×10 ³
⁹⁵ Mo	5/2	15.92	-1.082	-1.751	-2.2	6.516926	Na ₂ MoO ₄	D ₂ O, 2 m ^[v]	[9]	1.5	5.21×10 ⁻⁴ 3.06
⁹⁷ Mo	5/2	9.55	-1.105	-1.788	25.5	6.653695	Na ₂ MoO ₄	D ₂ O, 2 m ^[v]	[9]	210	3.33×10 ⁻⁴ 1.95
⁹⁹ Tc ^[k]	9/2	-	6.281	6.046	-12.9	22.508326	NH ₄ TcO ₄	D ₂ O ^[m]	[9]	12	- -
⁹⁹ Ru	5/2	12.76	-0.7588	-1.229	7.9	4.605151	K[Ru(CN) ₅]	D ₂ O, 0.3 m	[9]	20	1.44×10 ⁻⁴ 0.848
¹⁰¹ Ru	5/2	17.06	-0.8505	-1.377	45.7	5.161369	K[Ru(CN) ₅]	D ₂ O, 0.3 m	[9]	670	2.71×10 ⁻⁴ 1.59
¹⁰⁵ Pd	5/2	22.33	-0.760	-1.23	66.0	4.576100	K ₂ [PdCl ₄]	D ₂ O, gesätt.	[22]	1400	2.53×10 ⁻⁴ 1.49
¹¹³ In	9/2	4.29	6.1124	5.8845	79.9	21.865755	In(NO ₃) ₃	D ₂ O, 0.1 m ^[h]	[34]	470	1.51×10 ⁻² 88.5
¹¹⁵ In ^[q]	9/2	95.71	6.1256	5.8972	81.0	21.912629	In(NO ₃) ₃	D ₂ O, 0.1 m ^[h]	[34]	490	0.338 1.98×10 ³
¹²¹ Sb	5/2	57.21	3.9796	6.4435	-36.0	23.930577	KSbCl ₆	CH ₃ CN, gesätt. ^[k]	[9]	410	9.33×10 ⁻² 5.48×10 ²
¹²³ Sb	7/2	42.79	2.8912	3.4892	-49.0	12.959217	KSbCl ₆	CH ₃ CN, gesätt. ^[k]	[9]	330	1.99×10 ⁻² 1.17×10 ²
¹²⁷ I	5/2	100	3.328710	5.389573	-71.0	20.007486	KI	D ₂ O, 0.01 m	[9]	1600	9.54×10 ⁻² 5.60×10 ²
¹³¹ Xe ^[l]	3/2	21.18	0.8931899	2.209076	-11.4	8.243921 ^[n]	XeO ₃	in Substanz	[9]	170	5.96×10 ⁻⁴ 3.50
¹³³ Cs	7/2	100	2.9277407	3.5332539	-0.343	13.116142	CsNO ₃	D ₂ O, 0.1 m	[9]	0.016	4.84×10 ⁻² 2.84×10 ²
¹³⁵ Ba	3/2	6.592	1.08178	2.67550	16.0	9.934457	BaCl ₂	D ₂ O, 0.5 m	[9, 38]	340	3.30×10 ⁻⁴ 1.93
¹³⁷ Ba	3/2	11.232	1.21013	2.99295	24.5	11.12928	BaCl ₂	D ₂ O, 0.5 m	[9, 38]	800	7.87×10 ⁻⁴ 4.62
¹³⁸ La ^[q]	5	0.090	4.068095	3.557239	45.0	13.194300	LaCl ₃	D ₂ O/H ₂ O ^[z]	[39]	120	8.46×10 ⁻⁵ 0.497
¹³⁹ La	7/2	99.910	3.1556770	3.8083318	20.0	14.125641	LaCl ₃	D ₂ O, 0.01 m	[11]	54	6.05×10 ⁻² 3.56×10 ²
¹⁷⁷ Hf	7/2	18.60	0.8997	1.086	336.5	(4.007) ^[a]	-	-	-	-	1.5×10 ⁴ 2.61×10 ⁻⁴
¹⁷⁹ Hf	9/2	13.62	-0.7085	-0.6821	379.3	(2.517) ^[a]	-	-	-	-	1.1×10 ⁴ 7.45×10 ⁻⁵
¹⁸¹ Ta	7/2	99.988	2.6879	3.2438	317.0	11.989601 ^[b]	KTaCl ₆	CH ₃ CN, sat.	[40]	-	1.4×10 ⁴ 3.74×10 ⁻²
¹⁸³ Re	5/2	37.40	3.7710	6.1057	218.0	22.524602 ^[b]	KReO ₄	D ₂ O, 0.1 m	[40]	-	1.5×10 ⁴ 5.19×10 ⁻²
¹⁸⁷ Re ^[q]	5/2	62.60	3.8096	6.1682	207.0	22.751602 ^[b]	KReO ₄	D ₂ O, 0.1 m	[40]	-	1.4×10 ⁴ 8.95×10 ⁻²
¹⁸⁹ Os ^[l]	3/2	16.15	0.851970	2.10713	85.6	7.765401 ^[b]	OsO ₄	CCl ₄ , 0.98 m	[22]	9800	3.95×10 ⁻⁴ 2.32
¹⁹¹ Ir	3/2	37.3	0.1946	0.4812	81.6	(1.718) ^[a]	-	-	-	8900	1.09×10 ⁻⁵ 6.38×10 ⁻²
¹⁹³ Ir	3/2	62.7	0.2113	0.5227	75.1	(1.871) ^[a]	-	-	-	7500	2.34×10 ⁻⁵ 0.137
¹⁹⁷ Au	3/2	100	0.191271	0.473060	54.7	(1.729) ^[a]	-	-	-	4000	2.77×10 ⁻⁵ 0.162
²⁰¹ Hg ^[i]	3/2	13.18	-0.7232483	-1.788769	38.6	6.611583 ^[c]	(CH ₃) ₂ Hg ^[d]	in Substanz	[41]	2000	1.97×10 ⁻⁴ 1.16
²⁰⁹ Bi	9/2	100	4.5444	4.3750	-51.6	16.069288	Bi(NO ₃) ₃	HNO ₃ /D ₂ O/H ₂ O ^[z]	[9]	200	0.144 8.48×10 ²

[a] Ohne Lanthanoide, Actinoide und die meisten radioaktiven Isotope. [b]–[d] Siehe die entsprechenden Fußnoten zu Tabelle 1. [e] Die Werte stammen aus Lit. [6], S. 98–104 (es handelt sich hauptsächlich um Daten von Pyykkö^[26] und Raghavan^[27]) und wurden von Pyykkö^[28] aktualisiert. Es sei darauf hingewiesen, dass Q-Werte Fehler von 20–30 % haben können. Für die Fehlergrenzen siehe Pyykkö^[28] [f] Verhältnis der Resonanzfrequenz der Referenzverbindung zu der der TMS-Protonen bei unendlicher Verdünnung (in der Praxis bei $\varphi = 1$ %) in CDCl₃. [g] Siehe Fußnote [f] zu Tabelle 1. [h] $I = (2I + 3)Q^2 / I^2 (2I - 1)$. [i] Die Werte sind willkürlich mit zwei signifikanten Stellen angegeben. [j] Siehe Fußnote [g] zu Tabelle 1. Die Werte sind mit drei signifikanten Stellen angegeben. [k] Es existiert ein geeignetes Isotop mit $I = \frac{1}{2}$. [l] 15 Vol.-% BF₃·Et₂O in CDCl₃. [m] Eine kleine Menge Locksubstanz ($\varphi \leq 10$ %) in der reinen Flüssigkeit, außer bei ⁶¹Ni, bei dem $\varphi \approx 20$ % C₆D₆ gilt. [n] Vernünftig mit einem Wert, der aus Daten in Lit. [30]. abgeleitet wurde, übereinstimmender Wert. [o] Aus Daten in Lit. [31] hergeleiteter Wert. [p] Zugabe von C₆D₁₂ ($\varphi = 10$ %) für das Feld/Frequenzlocken. [q] L

Tabelle 3: Die Spineigenschaften von Lanthanoid- und Actinoidkernen.^[a]

Isotop	Spin	natürliche Häufigkeit x [%]	magnetisches Moment μ [μ_N]	gyromagnetisches Verhältnis γ [$10^7 \text{ rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$]	Quadrupolmoment Q [fm^2] ^[b]	Frequenzverhältnis Ξ [%] ^[c]
¹⁴¹ Pr	5/2	100	5.0587	8.1907	−5.89	(30.62)
¹⁴³ Nd	7/2	12.2	−1.208	−1.457	−63.0	(5.45)
¹⁴⁵ Nd	7/2	8.30	−0.744	−0.898	−33.0	(3.36)
¹⁴⁷ Sm ^[d]	7/2	14.99	−0.9239	−1.115	−25.9	(4.17)
¹⁴⁹ Sm	7/2	13.82	−0.7616	−0.9192	7.5	(3.44)
¹⁵¹ Eu	5/2	47.81	4.1078	6.6510	90.3	(24.86)
¹⁵³ Eu	5/2	52.19	1.8139	2.9369	24.12	(10.98)
¹⁵⁵ Gd	3/2	14.80	−0.33208	−0.82132	12.70	(3.07)
¹⁵⁷ Gd	3/2	15.65	−0.43540	−1.0769	13.50	(4.03)
¹⁵⁹ Tb	3/2	100	2.600	6.431	14.32	(24.04)
¹⁶¹ Dy	5/2	18.91	−0.5683	−0.9201	25.07	(3.44)
¹⁶³ Dy	5/2	24.90	0.7958	1.289	26.48	(4.82)
¹⁶⁵ Ho	7/2	100	4.732	5.710	35.80	(21.34)
¹⁶⁷ Er	7/2	22.93	−0.63935	−0.77157	35.65	(2.88)
¹⁶⁹ Tm	1/2	100	−0.4011	−2.218	–	(8.29)
¹⁷¹ Yb	1/2	14.28	0.85506	4.7288	–	17.499306 ^[e]
¹⁷³ Yb	5/2	16.13	−0.80446	−1.3025	28.00	(4.821)
¹⁷⁵ Lu	7/2	97.41	2.5316	3.0552	34.90	(11.404)
¹⁷⁶ Lu ^[d]	7	2.59	3.3880	2.1684	49.70	(8.131)
²³⁵ U ^[d]	7/2	0.7200	−0.43	−0.52	49.36	1.841400 ^[f]

[a] Diese Kerne werden recht wenig genutzt, weshalb auf die Angabe des Linienbreitfaktors und der relativen Rezeptivität verzichtet wurde. Die relativen Rezeptivitäten von ¹⁶⁹Tm ($D^P = 5.70 \times 10^{-4}$, $D^C = 3.35$) und ¹⁷¹Yb ($D^P = 7.89 \times 10^{-4}$, $D^C = 4.63$) seien jedoch genannt. [b] Zur Genauigkeit dieser Werte sei auf Lit. [28] verwiesen. [c] Die Werte in Klammern sind Näherungswerte (berechnet aus den gyromagnetischen Verhältnissen). [d] Langlebiges radioaktives Isotop. [e] Referenzverbindung: $[\text{Yb}(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\text{thf})_2]$, 0.171 M in THF.^[42] [f] Referenzverbindung: UF_6 (mit $\varphi = 10\%$ C_6D_6).^[43]

einigen Fällen erweitern wir die Bedeutung:

- Der Kern, dessen Spektrum untersucht wird, sollte immer explizit – ausgeschrieben oder abgekürzt – genannt werden (z. B. ¹⁰B-NMR oder Bor-10-NMR). Die Isotopenmassenzahl sollte außer bei eindeutigen Fällen immer angegeben werden. Wasserstoff-NMR steht de facto für Protonen-NMR, Deuterium-NMR oder Tritium-NMR, obwohl die Wortwahl inkonsistent ist. Abkürzungen wie PMR für Protonen-NMR werden abgelehnt. Der Begriff „Multikern-NMR“ ist ungeschickt (indirekte Wiederholung von „nuclear“) und sollte möglichst wenig verwendet werden. Wenn der Bezug auf mehrere Kernarten erforderlich ist, sollte „Multikern-Magnetresonanz“ ausgeschrieben werden.
- Bei der graphischen Darstellung der Spektren sollte die Frequenz nach links ansteigend und positive Intensität nach oben aufgetragen werden.
- Die dimensionslose Skala für die chemische Verschiebung sollte mit einer Referenz verknüpft sein, die deutlich beschrieben sein muss. Die

angewendeten Verfahren müssen sorgfältig definiert werden.

- Der dimensionslose Skalierungsfaktor für die chemische Verschiebung sollte generell in Teilen einer Million angegeben werden, wofür ppm die gebräuchliche Abkürzung ist. Die Radiofrequenz des untersuchten Kerns der Referenzsubstanz beim eingesetzten Spektrometer sollte immer angegeben werden, und zwar mit einer Genauigkeit, die zur Genauigkeit der Zahlenwerte der aufgeführten Verschiebungen passt. Leider wird in älterer Firmensoftware zur Konvertierung von FT-NMR-Frequenzeinheiten in ppm manchmal im Nenner die Trägerfrequenz statt der Resonanzfrequenz der Referenzsubstanz verwendet, was zu signifikanten Fehlern führen kann.
- Die Skala der chemischen Verschiebung sollte auf die Resonanzfrequenzen bezogen sein und der Vorzeichenvereinbarung entsprechen (d. h., ein positives Vorzeichen sollte bedeuten, dass die Resonanz der untersuchten Verbindung bei einer höheren Frequenz liegt als die der Referenzsubstanz). Um Missverständnisse bei den Vorzei-

chen zu vermeiden, sollte der Begriff „chemische Verschiebung“ nicht zur Beschreibung von Änderungen in der Abschirmung genutzt werden.

- Das Symbol δ sollte für Skalen der chemischen Verschiebung mit der in Punkt 5 genannten Vorzeichenkonvention verwendet werden. Es sollte nie auf die Abschirmung bezogen werden. Diese Empfehlung stimmt mit der Definition von δ in Lit. [1,2] überein. Die Definition von δ in Gleichung (4) führt zu einem Wert ohne Einheit und 1972 wurde deshalb empfohlen, „ppm“ nicht ausdrücklich zu nennen (z. B. $\delta = 5.00$, nicht $\delta = 5.00 \text{ ppm}$). Doch diese Regel wird weitestgehend ignoriert, weshalb wir darauf verzichten, weiterhin für das Weglassen von „ppm“ zu plädieren (Siehe Abschnitt 3.3).
- Der untersuchte Kern sollte tiefgestellt oder in Klammern angegeben werden, z. B. δ_{C} oder $\delta(^{13}\text{C})$, außer es sind keine Missverständnisse möglich.
- So weit wie möglich sollten in Veröffentlichungen vollständige Angaben zu allen Faktoren gemacht werden, die einen Einfluss auf die chemische Verschiebung haben können. Dazu gehören:

- a) der Aggregatzustand der untersuchten Verbindung (fest, flüssig, in Lösung oder gasförmig), ergänzt um etwaige weitere wichtige Angaben,
- b) für Lösungen der Name des Lösungsmittels und die Konzentration des gelösten Stoffes,
- c) das Referenzierungsverfahren und die absolute Frequenz (siehe Abschnitt 3.4),
- d) der Name einer zugesetzten Sekundärreferenzverbindung für den untersuchten Kern und ihre Konzentration, (Allerdings kann auf eine derartige Referenzverbindung verzichtet werden, wenn die in Abschnitt 3.5 beschriebene einheitliche Skala verwendet wird. Dennoch kann weiterhin die anhand dieser Skala berechnete chemische Verschiebung relativ zu einer empfohlenen Sekundärreferenzverbindung genannt werden. In Ausnahmefällen, wenn eine isotopenspezifische Sekundärreferenzverbindung eingesetzt werden musste, ist eine genaue Beschreibung des Referenzierungsverfahrens wünschenswert.)
- e) die Temperatur und, wenn er nicht den Normalbedingungen entspricht, der Druck der Probe,
- f) ob Sauerstoff oder andere Gase aus der Probe entfernt wurden,
- g) alle Chemikalien, die zusätzlich zum Lösungsmittel und zur untersuchten Verbindung in der Probe vorhanden sind, und ihre Konzentrationen.

3.3. Definition und Wiedergabe von δ -Skalen

Wie bereits erwähnt, wurde in der IUPAC-Empfehlung von 1972^[1] die Skala der chemischen Verschiebung des Protons so definiert, dass δ ohne Einheit angegeben wird, aber als Einheit ppm angenommen wird. Jedoch wurde die Empfehlung, auf die Angabe von ppm zu verzichten, von den Praktikern nicht akzeptiert. Es ist ganz einfach, Gleichung (4) so umzuformulieren, dass sich folgerichtig die Einheit ppm ergibt. Wir definieren jetzt die chemische Verschiebung (für einen Kern X unter Nutzung seiner lokalen Referenzsubstanz) gemäß Gleichung (5), d.h. ohne den Faktor 10^6 .

chung (5), d.h. ohne den Faktor 10^6 .

$$\delta_{X,Probe} = (\nu_{X,Probe} - \nu_{X,Referenz}) / \nu_{X,Referenz} \quad (5)$$

Das führt im Allgemeinen zu einer sehr kleinen Zahl, $M \times 10^{-n}$. In der Praxis wurde und wird zweifellos weiterhin der Wert $n=6$ genutzt und δ somit in ppm ausgedrückt. Mit Gleichung (5) als Definition von δ liefert Gleichung (6)

$$\delta_{X,Probe}/\text{ppm} = \frac{(\nu_{X,Probe} - \nu_{X,Referenz})/\text{Hz}}{\nu_{X,Referenz}/\text{MHz}} \quad (6)$$

ein einfaches Verfahren, um aus einer gemessenen Resonanzfrequenz den Wert von δ in ppm zu berechnen, wobei die Differenz zwischen der Zähler- und der Nennereinheit um den Faktor 10^6 richtig durch die Einheit ppm wiedergegeben wird.

Diese neue Definition ermöglicht es, δ -Werte auch in ppb ($=10^{-9}$) anzugeben (wie es für einige Isotopeneffekte sinnvoll ist), indem als Zählereinheit in Gleichung (6) mHz verwendet wird. Alternativ können die Einheiten in Gleichung (6) auch so verändert werden, dass als Einheit für δ % resultiert (was für die chemischen Verschiebungen einiger Schwermetalle wichtig ist), aber ppm wird zweifellos die am häufigsten angewendete Einheit bleiben. Die IUPAC empfiehlt deshalb, dass die chemische Verschiebung δ gemäß Gleichung (5) definiert und normalerweise in ppm angegeben wird.

3.4. Referenzierungsverfahren

Ein genaues und konsistentes Referenzierungsverfahren kann man sich einfach vorstellen, es ist aber schwer zu verwirklichen. Für mobile isotrope Medien (Flüssigkeiten, Lösungen und Gase) gibt es mehrere mögliche Methoden:

- a) Interne Referenzierung: Hier wird die Referenzverbindung direkt in das zu untersuchende System gegeben. Diese Methode wird bei der ^1H - und der ^{13}C -NMR-Spektroskopie fast ausschließlich eingesetzt. Den Einsatz limitierende Faktoren sind die Löslichkeit, die Mischbarkeit und Reaktionen mit Probenbestandteilen, und sie lässt sich möglicherweise nur schwierig bei der Unter-

suchung mehrerer Kernsorten einsetzen.

- b) Externe Referenzierung: Hier liegen die untersuchte Verbindung und die Referenzverbindung getrennt in konzentrischen Röhrchen vor. Ein einziges Spektrum wird aufgenommen, das sowohl die Signale der untersuchten Verbindung als auch die der Referenzverbindung enthält.

- c) Substitutionsmethode: Hier werden untersuchte Verbindung und Referenzverbindung in separate zylindrische Röhrchen gefüllt und ihre Spektren (im Prinzip) individuell und getrennt aufgenommen. Die Methode ähnelt der externen Referenzierung, da untersuchte Verbindung und Referenzverbindung ebenfalls nicht gemischt werden, aber es gibt entscheidende Unterschiede zwischen den beiden Verfahren (siehe später), die vom üblichen genauen Feld/Frequenzlocken^[*] herrühren (normalerweise mithilfe des ^2H -Signals eines deuterierten Lösungsmittels). Wenn nicht gelockt wird, sollte der Magnet zwischen den beiden Messungen nicht neu homogenisiert werden, da dies das angelegte Magnetfeld ändert.

- d) Referenzierung anhand der absoluten Frequenz des Feld/Frequenzlocksignals, meist das ^2H -Resonanzsignal einer in der Probenlösung enthaltenen deuterierten Verbindung (häufig das Lösungsmittel). Diese Methode wird ausführlich in Abschnitt 3.6 diskutiert werden.

- e) Anwendung der schnellen Probenrotation im magischen Winkel, normalerweise kombiniert mit der Substitutionsmethode, aber genauso denkbar mit konzentrischen Röhrchen – siehe Abschnitt 3.8.

Diese Methoden haben alle unterschiedliche Vor- und Nachteile. Bei Methode (a) wird aufgrund intermolekularer Wechselwirkungen die Abschirmung der Referenzkerne mehr oder weniger stark durch das Lösungsmittel, den zu untersuchenden gelösten Stoff und die Konzentrationen von Referenzverbindung wie untersuchter Verbindung beeinflusst.

[*] Mit Locken bezeichnet man die Stabilisierung des Magnetfelds oder der Trägerfrequenz.

dung beeinflusst. Diese Effekte können durch sorgfältige Wahl des Lösungsmittels und der Referenzverbindung minimiert werden, aber sie können nicht vollständig ausgeschaltet werden. Die externe Referenzierung (b) erfordert im Allgemeinen Korrekturen aufgrund von Unterschieden in der magnetischen Suszeptibilität von Proben- und Referenzlösung. Diese Korrekturen hängen von der Geometrie der verwendeten Probengefäße ab. Für den gängigen Versuchsaufbau mit konzentrischen, zylindrischen Röhrchen ergibt sich die Korrektur gemäß Gleichung (7)^[45] mit k als

$$(\delta_{\text{wahr}} - \delta_{\text{beob}}) = k(\kappa_{\text{Probe}} - \kappa_{\text{Referenz}}) \quad (7)$$

Faktor für die relevante magnetische Volumensuszeptibilität (in SI-Einheiten). Die Idealwerte für k sind $+1/6$ für Röhrchen senkrecht zu B_0 , $-1/3$ für Röhrchen parallel zu B_0 (wie es bei einem supraleitenden Magneten üblich ist) und 0 für Röhrchen, die um den magischen Winkel geneigt sind. Diese theoretischen Faktoren werden für unendlich lange Zylinder berechnet. In der Praxis hängen sie allerdings von der Länge der Flüssigkeitssäule und anderen geometrischen Faktoren ab, die nicht immer kontrollierbar sind. Keine Korrekturen sind notwendig für kugelförmige Proben, aber die Herstellung von wirklich runden Probenzellen ist im Allgemeinen nicht möglich. [Gleichung (7) ist für SI-Einheiten formuliert. Zur Überführung in das cgs-System müssten die Größen $k_{\text{cgs}} = 4\pi\kappa_{\text{SI}}$ und $\Delta\chi_V = \Delta\kappa/4\pi$ verwendet werden. Viele Tabellen mit magnetischen Suszeptibilitäten geben χ_V statt κ an.]

Die Substitutionsmethode nutzt die Tatsache, dass es mit dem Aufkommen von stabilen, auf das Lösungsmittel gelockten Spektrometern möglich wurde, genaue Daten durch das Messen der Spektren von untersuchter Verbindung und Referenzverbindung in zwei separaten Experimenten zu erhalten. Wenn untersuchte Verbindung und Referenzverbindung mit geringer Konzentration im selben Lösungsmittel gelöst wurden (was wir, wo möglich, empfehlen), kann die Substitutionsmethode als äquivalent zur internen Referenzierung angesehen werden, mit dem Unterschied, dass die Referenzsubstanz bei der Substitutionsmethode die unter-

suchte Verbindung nicht kontaminiert oder mit ihr chemisch oder physikalisch reagiert. Wenn die Referenzverbindung eine annähernd reine Flüssigkeit mit geringem Anteil an deuteriertem „Lösungsmittel“ (für den Lock) ist, werden die gemessenen chemischen Verschiebungen sich etwas von denen mit einer internen Referenzverbindung erzielten Ergebnissen unterscheiden. Grund dafür sind Unterschiede in den molekularen Wechselwirkungen. Man könnte glauben, dass eine Korrektur der magnetischen Suszeptibilität notwendig ist, wenn sich die Suszeptibilitäten von untersuchter Verbindung und Referenzverbindung unterscheiden, aber das ist nicht der Fall. Dank des Feld/Frequenzlockens mithilfe des deuterierten Lösungsmittels verändert sich das angelegte Magnetfeld einfach ein bisschen, damit innerhalb des Probenröhrchens die magnetische Induktion konstant und so auch der Resonanzzustand des ^2H -Kerns erhalten bleibt. Es besteht somit ein deutlicher Unterschied zwischen dem allgemein verwendeten intern gelockten System, in dem die magnetische Induktion B_0 konstant gehalten wird, und einem offenen (oder extern gelockten) System, in dem das angelegte Feld H_0 konstant ist.

Wenn sich das Locksignal der Probe von dem der Referenz unterscheidet, kann eine Lockkorrektur gemäß Gleichung (8) erforderlich sein. Außer bei

$$\delta_{\text{wahr}} = \delta_{\text{gemessen}} + (\delta_{\text{Probe}}^{\text{Lock}} - \delta_{\text{Referenz}}^{\text{Lock}}) \quad (8)$$

Systemen mit sehr starken Wasserstoffbrückenbindungen^[46–48] haben sich noch keine primären Isotopeneffekte zwischen Proton und Deuteron eindeutig nachweisen lassen, und sie sind aus theoretischer Sicht auch nicht zu erwarten. Folglich kann die Differenz zwischen Deuterium-Lockfrequenzen in Gleichung (8) aus einer Tabelle der chemischen Verschiebungen von Protonen abgeleitet werden. Bei Gruppen mit mehreren Wasserstoffatomen können allerdings Korrekturen für sekundäre Isotopeneffekte notwendig sein, die aus dem $^1\text{H} \rightarrow ^2\text{H}$ -Austausch resultieren.^[46] Wenn eine hohe Präzision erforderlich ist, kann der Verschiebungsunterschied zwischen den beiden Locksituationen direkt aus den Deuteriumspektren der beiden Lösungsmittel

in konzentrischen Röhrchen erhalten werden.

In die meisten modernen Spektrometer haben die Produzenten aber Verfahren zur Kompensation von Lockwechseln eingebaut, vor allem damit das Spektralfenster nutzerfreundlich an derselben Position auf dem Bildschirm oder in der graphischen Darstellung bleibt. Allerdings variieren diese Prozeduren zwischen den Herstellern und zwischen Spektrometern unterschiedlichen Alters desselben Herstellers, sodass hier keine generellen Aussagen möglich sind. Der NMR-Spektroskopiker muss sich für Einzelheiten an das entsprechende Handbuch halten. Bei modernen Instrumenten wird meist dafür gesorgt, dass das Magnetfeld innerhalb der Probe konstant bleibt, wenn unterschiedliche Lockverbindungen genutzt werden. In einem solchen Fall ist der Korrekturterm in Klammern bei Gleichung (8) nicht notwendig. Natürlich hängt die Genauigkeit des Ergebnisses davon ab, was die Hersteller für den Term in Klammern ansetzen. Das findet man im Allgemeinen in einer Nachschlagetabelle in der Spektrometer-Software. Wir empfehlen, dass die Hersteller klare, eindeutige und genaue Angaben zu dem von ihnen gewählten Verfahren machen und auf ihre Nachschlagetabellen deutlich hinweisen.

Eine andere Situation, in der sich Isotopenverschiebungen auswirken, besteht, wenn die Signale der Referenzverbindung beeinflusst werden, z. B. bei CFCl_3 für ^{19}F -NMR-Messungen. In diesem Fall wird das Signal in vier Linien mit ungefähren Intensitäten von 27:27:9:1 aufgespalten, weil das natürliche Häufigkeitsverhältnis $^{35}\text{Cl}:^{37}\text{Cl}$ ca. 3:1 ist. Da CFCl_3 inzwischen allgemein als lokale Referenzverbindung für die ^{19}F -NMR-Spektroskopie anerkannt ist, scheint es uns nicht vernünftig, eine neue Alternative vorzuschlagen. Vielmehr empfehlen wir, als Referenzsignal das von $\text{CF}(^{35}\text{Cl})_2(^{37}\text{Cl})$ zu verwenden.

In den früheren IUPAC-Empfehlungen^[1,2] wurde keine spezifische Zusammensetzung für die Referenzprobe oder ein bestimmtes Lösungsmittel vorgeschlagen. Idealerweise sollte für die meisten Referenzierungsmethoden ein unpolares Lösungsmittel aus annähernd kugelförmigen Molekülen verwendet werden, und die Messungen sollten auf

eine Konzentration der Referenzverbindung von null extrapoliert werden. Da das nicht immer möglich ist, ist immer Vorsicht angebracht, wenn Daten von verschiedenen Quellen verglichen werden.

3.5. Vereinheitlichte Skala

Als die NMR-Untersuchungen verschiedener Kerne begannen, musste jeder Kern unabhängig von den anderen untersucht werden und dabei wurde irgendeine Substanz, die den zu untersuchenden Kern enthielt, als Referenzverbindung verwendet. Das Ergebnis ist eine riesige Sammlung von Literaturdaten für die Multikern-Magnetresonanzspektroskopie, die auf einer großen Menge an Referenzverbindungen beruhen. Diese Vielfalt an Referenzsubstanzen ist jedoch unnötig und in mancher Hinsicht nicht hilfreich. In einem gegebenen Magnetfeld liegen alle Resonanzfrequenzen in einem einzigen Spektralbereich und nur weil sich die Kerne zum Teil erheblich in ihren Resonanzfrequenzen unterscheiden, ist es zum Einsatz von verschiedenen Referenzverbindungen gekommen. Bei modernen Geräten, in denen alle Frequenzen von einer einzigen Frequenzquelle abgeleitet werden, ist es deshalb möglich, die beobachteten Frequenzen aller Kerne einer Probe auf eine einzige Primärfrequenz zu beziehen – vorzugsweise auf die Protonenresonanz von TMS.^[*]

Es gibt dennoch zwei Gründe, das Konzept individueller Referenzverbindungen beizubehalten: 1) Es ist bequemer, zum Beispiel von der Resonanz eines aromatischen ¹³C-Kerns bei *x* ppm relativ zur ¹³C-Resonanz von TMS zu sprechen, als immer eine Frequenz mit vielen signifikanten Stellen anzugeben, und 2) es gibt viele Tabellen, in denen die Verschiebungen nur relativ zu den individuellen Referenzverbindungen an-

gegeben sind. Demzufolge erfordert eine praktisch nützliche vereinheitlichte Skala allgemein akzeptierte Frequenzrelationen zwischen einer Reihe von gängigen (heteronuclearen) Sekundärreferenzen und der Primärreferenz. Das Messen solcher Verhältnisse wurde sporadisch seit der Zeit der frühen Doppelresonanzexperimente beschrieben,^[49] und es wurde vorgeschlagen, die einzelnen Referenzfrequenzen auf einen Primärstandard zu beziehen, wobei die ursprüngliche Definition von einem Magnetfeld ausging, bei dem die ¹H-Resonanz von TMS genau bei 100 MHz liegt. Diese Frequenzen bekamen das Symbol \mathcal{E} ,^[49] und einige Tabellen wurden veröffentlicht.^[5,14,50–52] Für die Nutzer der modernen Hochfeld-NMR-Spektrometer ist es klarer und sinnvoller, \mathcal{E} einfach als das Verhältnis der (isotopenspezifischen) Sekundärfrequenz zur Frequenz von ¹H in TMS im gleichen Magnetfeld zu definieren. Deshalb ist es üblich, \mathcal{E} als Prozentwert gemäß Gleichung (9) anzugeben, wobei

$$\mathcal{E}/\% = 100(\nu_X^{\text{beob}}/\nu_{\text{TMS}}^{\text{beob}}) \quad (9)$$

$\nu_{\text{TMS}}^{\text{beob}}$ die gemessene ¹H-Frequenz von TMS ist. Die Prozentangabe stellt sicher, dass die so definierten Werte von \mathcal{E} zahlenmäßig identisch mit denen nach der früheren Definition^[49] sind.

1995 wurde das Thema einheitliche Referenzverbindung für Multikern-Magnetresonanzuntersuchungen von Biomolekülen diskutiert: Wishart et al.^[53] verschafften sich einen Überblick über die Literatur, machten auf Inkonsistenzen der existierenden Verfahren aufmerksam und schlugen die Verwendung einer einzigen internen Referenzverbindung vor – für ihre Zwecke sollte es eine sehr gut in Wasser lösliche sein (Natrium(2,2-dimethyl-2-silapentanon-5-sulfonat),^[*] DSS, vorzugsweise an den CH₂-Positionen deuteriert). Wie in den folgenden Abschnitten diskutiert werden wird, ist es in der Praxis oft einfacher, eine heteronucleare Frequenz direkt über das Locksignal zu erfassen, als zusätzliche Messungen mit verschiedenen

Referenzmaterialien für unterschiedliche Kerne zu machen.

Die IUPAC empfiehlt eine vereinheitlichte Skala der chemischen Verschiebung, die auf der Protonenresonanz von TMS als Primärreferenz basiert. Diese Empfehlung ist mit den „Recommendations for Presentation of NMR Structures of Proteins and Nucleic Acids“ in Einklang, die 1998 von der IUPAC gemeinsam mit der International Union of Biochemistry and Molecular Biology und der International Union of Pure and Applied Biophysics veröffentlicht wurden.^[4] Sie enthalten empfohlene \mathcal{E} -Werte für einige Kerne, die bei Untersuchungen in wässrigen Lösungen von Bedeutung sind, doch wurde wegen der Löslichkeit von DSS in Wasser dessen Protonenresonanz als Primärreferenz verwendet (siehe Abschnitt 3.9).

In Anlehnung an andere Gebiete der Physikalischen Chemie wäre eine präzise Definition der Standardbedingungen wünschenswert – z. B. reines flüssiges TMS oder unendlich verdünntes TMS in CDCl₃ bei 293 K und 1 bar. [Im Prinzip wären ³He oder ¹²⁹Xe im gasförmigen Zustand bei sehr niedrigem Druck tatsächlich bessere Standards (siehe Lit. [55], zit. Lit.), aber das ist nicht praktikabel.] In diesem Dokument konzentrieren wir uns jedoch auf Aspekte von unmittelbarem praktischem Nutzen. Auswirkungen von Temperatur und Druck auf die chemischen Verschiebungen von Lösungen und festen Proben sind für die leichteren Elemente hinreichend gering, um für die meisten chemischen Anwendungen der NMR-Spektroskopie (die in der Regel bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck stattfinden) ignoriert werden zu können, weshalb wir auf detaillierte Angaben zu diesen Parametern verzichten. In Lit. [55,56] finden sich einige Angaben zur Temperaturabhängigkeit der ¹H- bzw. ¹³C-Resonanzen von TMS. Es ist bekannt, dass das Lösungsmittel und/oder die Konzentration der untersuchten Verbindung einen erheblichen Einfluss auf viele chemische Verschiebungen haben, doch bei einem symmetrischen, unpolarisierbaren Molekül wie TMS ist er relativ gering.

Um den Einfluss der Konzentration einschätzen zu können, wurden Messungen der Protonenresonanz von TMS

[*] TMS (Tetramethylsilan) hat einen niedrigen Siedepunkt (28 °C), was für das Entfernen aus nichtflüchtigen Proben nach der Untersuchung von Vorteil, unter anderen Umständen aber auch ein erheblicher Nachteil sein kann. Zur Abhilfe kann eine Substanz wie [(CH₃)₃Si]₄C (Schmelzpunkt 267 °C) als Referenzverbindung eingesetzt^[54] und das Ergebnis auf den TMS-Standard umgerechnet werden.

[*] Genau genommen müsste der Name Natrium[3-(trimethylsilyl)propan-1-sulfonat] lauten.

in CDCl_3 für Volumenverhältnisse φ von 0,01, 1 und 80 % durchgeführt (siehe Anhang).^[12] Die ^1H -NMR-Frequenz von TMS bei $\varphi = 1\%$ ist nahezu identisch mit der bei unendlicher Verdünnung: Der Wert für eine Lösung mit $\varphi = 0,01\%$ unterscheidet sich um $10^{-7}\%$ in δ , das normalerweise nur mit einer Genauigkeit von $10^{-6}\%$ angegeben wird. Bei $\varphi = 80\%$ dagegen ist δ $9 \times 10^{-6}\%$ größer als bei $\varphi = 1\%$. Deshalb empfehlen wir als Primärreferenz für die Multikern-Magnetresonanzspektroskopie eine verdünnte Lösung (φ etwa 1 % oder weniger) von TMS in CDCl_3 . Diese Empfehlung schließt die Verwendung von TMS in anderen Lösungsmitteln als alternative Referenz für ^1H -NMR-Signale nicht aus, und sie stimmt mit der Anwendung von DSS in wässrigen Lösungen überein (siehe Abschnitt 3.7).

Diese Empfehlungen sollten in keiner Weise dazu führen, die Gestaltung und Durchführung von Experimenten zu spezifischen Eigenschaften einzuschränken, z. B. von Messungen höchst genauer relativer Frequenzen und von speziellen Probedesigns, um bestimmte molekulare Wechselwirkungen zu minimieren. Auch künftig werden Messwerte in der für den jeweiligen Zweck effektivsten Weise dargestellt werden, aber wir sind davon überzeugt, dass eine vereinheitlichte Skala der chemischen Verschiebung den Vergleich der großen Mehrheit aller NMR-Frequenzdaten erleichtern wird. Die Wahl des TMS-Protonensignals als Primärreferenz ist in Einklang mit dem nahezu universellen Einsatz dieses Signals als Referenz in der ^1H -NMR-Spektroskopie.^[*]

Wenn die Empfehlung für die Anwendung der vereinheitlichten Skala breit akzeptiert wird, sollten künftige Ergebnisse als δ -Werte dargestellt werden. Um jedoch Konsistenz mit den Daten aus der Literatur sicherzustellen,

ist es wichtig, einen Satz von δ -Werten zu haben, deren Genauigkeit für die Umrechnung zwischen der TMS-Primärreferenz und wenigstens einer homonuclearen Sekundärreferenz für jeden Nicht- ^1H -Kern ausreicht. Die Tabellen 1–3 enthalten δ -Werte aus einer Vielzahl an Quellen für eine Reihe gängiger Sekundärreferenzen, die hiermit für die weitere Anwendung empfohlen werden. Zu beachten ist allerdings, dass einige dieser Verbindungen gefährlich sind (z. B. Me_2Se , Me_2Te , $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ und vor allem Me_2Hg). Die vereinheitlichte Skala hat den Vorteil, dass durch ihre Anwendung der direkte Umgang mit Sekundärreferenzen vermieden werden kann (siehe Abschnitt 3.6). Für die meisten Kerne von Tabelle 3 sind wenige Daten vorhanden, und die δ -Werte wurden einfach auf der Basis der gyromagnetischen Verhältnisse geschätzt.

Die δ -Werte in den Tabellen 1 und 2 dagegen sind fast alle auf $10^{-6}\%$ genau angegeben. Für die 69 der am häufigsten untersuchten Kerne wurden speziell für diese Tabellen sorgfältige Messungen von δ durchgeführt: Die ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Frequenzen von TMS wurden in verdünnter CDCl_3 -Lösung bestimmt,^[12,13,15] die übrigen 67 Messungen wurden mit der Substitutionsmethode durchgeführt (siehe Anhang).^[9] Da alle Messfrequenzen und die ^2H -Lockfrequenz auf einer einzigen Quelle beruhen, ist die Reproduzierbarkeit der gemessenen Frequenzen (δ) besser als $10^{-7}\%$, und sie werden mit einer Genauigkeit von $10^{-6}\%$ angegeben. Die experimentellen Details sind im Anhang zu finden. Die δ -Werte der übrigen 30 Kerne in den Tabellen 1 und 2 basieren auf veröffentlichten Daten und wurden so umgerechnet, dass sie mit dem ^1H -NMR-Signal von TMS in einer hochverdünnten Lösung als Primärreferenz in Einklang sind. Die angegebenen Literaturstellen sollten für Details der Experimentdurchführung und für Informationen zur experimentellen Präzision und Genauigkeit hinzugezogen werden.

Bei der Aufnahme von ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurde fast ausschließlich die interne Referenzierung genutzt, vor allem um Effekte der magnetischen Suszeptibilität zu vermeiden, die in der gleichen Größenordnung liegen können wie einige chemische Verschiebungsdif-

ferenzen, aus denen Aussagen bezüglich der chemischen Struktur möglich sind. Die empfohlene Referenz für diese Kerne ist demzufolge TMS in einer verdünnten CDCl_3 -Lösung und aus Konsistenzgründen wird diese Referenz auch für ^{29}Si empfohlen. Bei den meisten anderen Kernen sind Effekte der magnetischen Suszeptibilität gegenüber Unterschieden in der chemischen Verschiebung relativ klein, und viele der veröffentlichten Werte wurden durch externe Referenzierung oder mit der Substitutionsmethode erhalten, wobei oft eine reine Flüssigkeit genutzt wurde. Um maximal nützlich zu sein, beziehen sich die meisten Einträge in den Tabellen 1 und 2 auf reine Flüssigkeiten oder konzentrierte Lösungen, denen üblicherweise ein Minimum an deuterierter Substanz hinzugefügt wurde, um ein stabiles Locksignal zu erreichen. Selbstverständlich gibt es eine sehr große Zahl an einsetzbaren Referenzmaterialien und Locksubstanzen, aber es ist, wie in Abschnitt 3.6 beschrieben, relativ einfach, die jeweiligen Werte ineinander zu überführen, falls das notwendig ist.

δ -Werte können im Allgemeinen bis zu $10^{-6}\%$ bestimmt werden, was eine Differenz im Resonanzwert von nur 0,01 ppm für Kerne mit einem hohen γ -Wert und von 0,5 ppm für Kerne mit einem sehr kleinen γ -Wert bedeutet (eine Ungenauigkeit, die normalerweise gegenüber dem meist großen Bereich der chemischen Verschiebung dieser Kerne vernachlässigt werden kann). Auf der vereinheitlichten Skala kann die chemische Verschiebung folglich mit einer Genauigkeit dargestellt werden, die oft durch die Linienbreite oder andere Probenmerkmale und nicht durch instrumentelle Faktoren bestimmt wird. Da sich die Literaturangaben für eine Reihe von Kernen üblicherweise auf eine Sekundärreferenz beziehen und folglich oft erheblich weniger präzise sind, sind kleine Unterschiede in δ -Werten in den meisten Fällen von geringer praktischer Bedeutung.

3.6. Praktische Anwendung der vereinheitlichten Skala

Die modernen NMR-Spektrometer enthalten alle einen Feld/Frequenzlock

[*] Im Nachhinein wäre es besser gewesen, das ^{29}Si -NMR-Signal von TMS als Referenz zu wählen, weil es noch unempfindlicher gegen äußere Einflüsse ist als das ^1H -NMR-Signal (das Siliciumatom befindet sich im Symmetriezentrum des Moleküls). Aber wegen der vielen Angaben in der Literatur, die sich auf das Protonensignal beziehen, empfehlen wir, auch weiterhin dieses Signal als Primärreferenz zu nutzen.

und einen Frequenz-Synthesizer, sodass alle Frequenzen zuverlässig über eine Mutterfrequenz verknüpft sind. Es gibt zwei Wege, wie dieser Umstand für die Bestimmung der chemischen Verschiebung genutzt werden kann; der eine nutzt direkt die \mathcal{E} -Skala, der andere den Bezug auf eine akzeptierte Referenzverbindung für den untersuchten Kern. Der erste Weg entspricht der konventionellen internen Referenzierung, der zweite der Substitutionsmethode. Wenn es um einen Kern X geht und die Probe mit einer geringen Menge an TMS vorbereitet werden kann, werden im ersten Fall zwei direkte Frequenzmessungen unter Beibehaltung derselben ^2H -Lockbedingungen mithilfe von Gleichung (9) den Wert der chemischen Verschiebung von X auf der vereinheitlichten Skala liefern. Wenn dieses Verfahren bei einer Probenreihe angewendet wird, werden „Medium-Effekte“ auf die Abschirmung von X (wie sie bei Messungen mit Referenzverbindungen, die den Kern X enthalten, auftreten) durch Medium-Effekte auf die Abschirmung von ^1H in TMS ersetzt. Dies sollte eine erwünschte Verringerung der Medium-Effekte durch das Referenzierungsverfahren zur Folge haben. Selbstverständlich kann die Substitutionsmethode genauso eingesetzt werden und ist besonders wertvoll, wenn es nicht empfehlenswert ist, TMS zur Probe hinzuzufügen. Gleichung (9) ist dennoch gültig. Wie in Abschnitt 3.4 beschrieben, können die Medium-Effekte allerdings etwas variieren, wenn die Konzentrationen in der Probe und in der Referenz unterschiedlich sind.

In Zukunft könnte die Angabe chemischer Verschiebungen als \mathcal{E} -Werte gängiger und besser akzeptiert werden. Die Umwandlung des \mathcal{E} -Wertes in eine konventionelle, auf eine Referenzverbindung, die X enthält, bezogene chemische Verschiebung erfordert nur die Subtraktion des \mathcal{E} -Wertes einer passenden homonuclearen Referenzverbindung (siehe Tabellen 1 und 2) und die anschließende Division durch den \mathcal{E} -Wert dieser Referenzverbindung [Gl. (10)].

$$\delta_{\text{X}}/\text{ppm} = 10^6 (\mathcal{E}_{\text{X,Probe}} - \mathcal{E}_{\text{X,Referenz}}) / \mathcal{E}_{\text{X,Referenz}} \quad (10)$$

Die weit verbreitete Anwendung eines ^2H -Locks für NMR-Messungen

an isotropen Proben legt eine Modifizierung des Substitutionsverfahrens nahe, da die Referenzfrequenz nicht zeitabhängig sein sollte. Folglich kann die chemische Verschiebung eines Kernes X auf der (auf der Grundlage von TMS) vereinheitlichten Skala im Prinzip dadurch bestimmt werden, dass die Resonanzfrequenz der Probe gemessen und eine vorgegebene Referenzfrequenz für den untersuchten Kern verwendet wird. Dafür ist nur ein (Proben)röhrchen erforderlich, und es muss keine Referenzsubstanz zugegeben werden. Die vorgegebene Referenzfrequenz erhält man durch einmaliges Messen der Protonenresonanz von TMS mit dem verwendeten Spektrometer unter gleichen Bedingungen wie bei der Probe (d. h. mit derselben Lockverbindung). Dann kann die Frequenz der für den Kern X eingesetzten Sekundärreferenzverbindung mithilfe des vorgegebenen Wertes von ν_{TMS} berechnet werden [Gl. (11)], wobei man für

$$\nu_{\text{Referenz}} = \nu_{\text{TMS}} \mathcal{E}_{\text{Referenz}} / 100 \% \quad (11)$$

$\mathcal{E}_{\text{Referenz}}$ den passenden Wert aus den Tabellen 1–3 nimmt. Auf diese Art kann die chemische Verschiebung (oder der \mathcal{E}_{X} -Wert) der untersuchten Verbindung leicht hergeleitet werden. Wenn die Locksubstanz in der Probenlösung nicht dieselbe ist wie in der Referenzlösung, muss eine Lockkorrektur erfolgen [siehe Gl. (8)].

Als Beispiel nehmen wir das ^{77}Se -Resonanzsignal einer in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ gelösten Verbindung, dessen Frequenz $\nu_{\text{Probe}} = 76344378 \text{ Hz}$ beträgt. Am gleichen Spektrometer wurde bei der Installation die ^1H -Resonanzfrequenz einer TMS-Lösung in CDCl_3 mit $\varphi = 1\%$ zu 400103342 Hz bestimmt. Die Referenzfrequenz von Selen ergibt sich damit aus Tabelle 1 zu $400103342 \text{ Hz} \times 19.071513:100 = 76305761 \text{ Hz}$. Die $\delta(^1\text{H})$ -Werte der Lockverbindungen sind 7.27 ppm für CHCl_3 und 2.17 ppm für Aceton. $\delta_{\text{Se,Probe}}$ errechnet sich dann als $(76344378 - 76305761) / 76.305761 + (2.17 - 7.27) = 501.0 \text{ ppm}$. Da dies im Prinzip noch eine Substitutionsmethode ist, wird ein Fehler auftreten, wenn die ^2H -Resonanzfrequenz des LösungsmitteIs durch die verwendete Probe beeinflusst wurde. Für viele als Proben dienende verdünnte Lösungen ist der

Fehler gering und für viele Kerne mit einem großen Bereich der chemischen Verschiebung ist er wahrscheinlich geringer als der durch eine konventionell eingesetzte homonucleare (X) Referenzverbindung verursachte Fehler.

Die Angabe von \mathcal{E}_{X} - und δ_{X} -Werten in künftigen Heterokern-Magnetresonanzstudien wird letztlich zu einer großen Menge konsistenter Daten führen, vorausgesetzt dass $\mathcal{E}_{\text{X,Referenz}}$ -Werte etabliert und durchgehend in allen künftigen Arbeiten genutzt werden. Deshalb ist es besonders für den Vergleich mit chemischen Verschiebungen, die in einem üblichen internen Referenzierungsverfahren auf eine homonucleare (X) Referenzverbindung bezogen wurden, wichtig, dass die \mathcal{E} -Werte in den Tabellen 1 und 2 die anerkannten Werte für die gelisteten Substanzen sind (es sind die „besten“ zur Zeit verfügbaren). Wir empfehlen daher, dass als Nullpunkte der lokalen Skalen chemischer Verschiebungen die in den Tabellen 1 und 2 angegebenen \mathcal{E} -Werte verwendet werden und dass diese nicht mehr verändert werden, auch wenn neue Messungen die Frequenz einer bestimmten Referenzverbindung mit höherer Genauigkeit liefern. Die \mathcal{E} -Werte der Kerne der Seltenerdmetalle in Tabelle 3 dagegen sollten als provisorisch betrachtet werden. Sie erfordern noch genauere Messungen.

Die vereinheitlichte Skala bietet viele Vorteile gegenüber anderen Referenzierungsmethoden. Es können jedoch bei ungenügender Sorgfalt auch große Fehler beim Lesen und Darstellen der Frequenzen mit einigen Spektrometern auftreten. Die Software der NMR-Spektrometer verändert sich ständig, und selbst einige Spektrometer neueren Datums sind so konfiguriert, dass sie die Frequenzen abgerundet anzeigen oder aber mit vielen Nachkommastellen, die nicht die Frequenz des Peaks korrekt wiedergeben, auf dem der Cursor steht. Die korrekte Information findet sich in den entsprechenden Parametertabellen, aber wir haben festgestellt, dass es bei Geräten, die einige Jahre alt sind, notwendig sein kann, die korrekte Datei zu suchen und sich nicht auf eine „offensichtliche“ Anzeige zu verlassen. Obwohl sich die Situation mit den neuesten kommerziellen Geräte verbes-

sert hat, empfehlen wir jedem Nutzer, sich zu vergewissern, dass sein Gerät einen oder mehrere δ -Werte so liefert, wie sie in den Tabellen 1–3 angegeben sind.

3.7. Alternative Referenzverbindungen

Für viele Elemente werden in der Literatur mehrere NMR-Referenzverbindungen genannt. Die Mehrzahl sind Sekundärreferenzen, die aus Bequemlichkeit gewählt wurden. Obwohl unsere Empfehlung die Verwendung der in den Tabellen 1 und 2 aufgeführten Verbindungen ist, gibt es einige Situationen, in denen eine alternative Referenzverbindung eingesetzt werden muss. Dies gilt beispielsweise für die Aufnahme von ^1H -, ^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -NMR-Spektren in hochpolaren Lösungsmitteln wie Wasser, in denen TMS nur sehr wenig löslich ist. Für solche Experimente ist DSS oder seine teilweise deuterierte Form, $\text{Me}_3\text{SiCD}_2\text{CD}_2\text{SO}_3\text{Na}$, die empfohlene Primärreferenz.^[53,57] (Natrium-3-(trimethylsilyl)propanoat (TSP) wurde ebenfalls vorgeschlagen.^[58]) Wenn DSS als Referenzverbindung genutzt wird, wurde empfohlen,^[4] für die ^1H -NMR-chemischen Verschiebungen das Symbol δ_{DSS} zu verwenden, um sie von denen zu unterscheiden, die sich auf TMS beziehen. Die Resonanzen von DSS und TMS liegen jedoch, wenn beide im selben Lösungsmittel gelöst sind, sehr dicht beieinander: In verdünnter wässriger Lösung hat DSS auf der Skala mit TMS als Nullpunkt eine chemische Verschiebung von $\delta = 0.0173$ ppm, in verdünnter $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ -Lösung eine von $\delta = -0.0246$ ppm.^[4] In den meisten Fällen können diese Unterschiede vernachlässigt werden (sie sind weit geringer als die für Lösungsmittel-

effekte vermuteten), und es ist berechtigt, Daten der TMS- und der DSS-Skala zu vergleichen, ohne eine Korrektur wegen der unterschiedlichen ^1H -Referenzverbindungen durchzuführen.

In Tabelle 4 sind die empfohlenen δ -Werte aus Lit. [4] zusammen mit Werten für zusätzliche Referenzverbindungen, die für die Stickstoff-NMR-Spektroskopie vorgeschlagen wurden, aufgeführt und mit unseren Empfehlungen in den Tabellen 1 und 2 verglichen. Für ^{13}C -NMR-Untersuchungen in wässriger Lösung wird in Lit. [4] die ^{13}C -Methylresonanz von DSS statt der von TMS als Sekundärreferenz empfohlen. Die ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen unterscheiden sich für die beiden Referenzverbindungen DSS und TMS um etwa 2 ppm, was zu Verwirrung führen kann, wenn die verwendete Referenzverbindung nicht eindeutig angegeben ist. Wir empfehlen, bei ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen, die sich auf DSS beziehen, dies durch die Schreibweise $\delta_{\text{DSS}}(^{13}\text{C})$ deutlich zu machen.

In Lit. [4] wird des Weiteren Trimethylphosphat (intern) als Sekundärreferenzverbindung für ^{31}P -NMR-Untersuchungen in wässrigen Lösungen empfohlen, in Tabelle 1 dagegen 85-proz. Phosphorsäure (extern); diese ist sehr viel gängiger, besonders für chemische Systeme, bei denen eine interne Referenzierung nicht möglich ist. Die Resonanzen dieser beiden Sekundärreferenzverbindungen unterscheiden sich um ca. 3 ppm; somit ist es wichtig anzugeben, welche eingesetzt wurde.

Für die Stickstoff-NMR-Spektroskopie wurden in der Vergangenheit mehrere Referenzverbindungen eingesetzt, zum Teil wegen der sehr unterschiedlichen Eigenschaften und natürlichen Häufigkeiten der beiden Kerne ^{14}N und ^{15}N . Nitromethan diente häufig

als interne oder externe Referenzverbindung für ^{14}N und in einigen Fällen auch für ^{15}N , während flüssiges Ammoniak eine beliebte externe Referenzverbindung für ^{15}N ist. Ammonium- und Tetramethylammoniumsalze wurden als interne Referenzverbindungen für ^{14}N und ^{15}N eingesetzt. In Lit. [4] wird flüssiges Ammoniak als Sekundärreferenzverbindung für ^{15}N in wässrigen Lösungen empfohlen, weil die meisten biochemischen ^{15}N -NMR-Untersuchungen damit durchgeführt wurden. In den Tabellen 1 und 2 empfehlen wir – in Einklang mit dem verbreiteten Einsatz bei vielen anderen Anwendungen – Nitromethan als Referenzverbindung. Die δ -Werte der Stickstoff-Referenzverbindungen sind in Tabelle 4 zusammen mit dem Wert von Tetramethylammoniumiodid angegeben, das als interne Referenzverbindung wegen seiner Tetraedergeometrie für beide Isotopomere scharfe Signale liefert.

Für die meisten Kerne in den Tabellen 1 und 2 wurden die δ -Werte nur für eine homonucleare Referenzverbindung angegeben, da die Umrechnung auf andere Referenzverbindungen leicht anhand von Literaturdaten gelingt.

3.8. Probenrotation im magischen Winkel

Es wurde theoretisch gezeigt,^[61–63] dass Effekte der isotropen Suszeptibilität durch Drehen einer unendlich langen zylindrischen Probe um ihre Achse eliminiert werden können, wenn diese mit dem statischen Magnetfeld des Spektrometers den magischen Winkel (54.7°) einschließt (Magic-Angle Spinning, MAS). Deshalb kann MAS im Prinzip bei externen Referenzierungen genutzt werden, um chemische Ver-

Tabelle 4: Alternative Referenzverbindungen.

Isotop	alternative Sekundärreferenz			Lit.	empfohlene Sekundärreferenz ^[a]		
	Verbindung	Probe	δ [%]		Verbindung	Probe	δ [%]
^1H	DSS	intern	100.000000	[4]	TMS	intern ^[b]	100.000000
^2H	DSS	intern	15.350608	[4]	TMS	intern ^[b]	15.350609
^{13}C	DSS	intern	25.144953	[4]	TMS	intern ^[b]	25.145020
^{31}P	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$	intern	40.480864	[4]	H_3PO_4 (85 %)	extern	40.480737
^{15}N	NH_3 (flüssig)	extern	10.132912	[4]	CH_3NO_2	extern	10.136784
^{15}N	$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{I}^-$	intern ^[c]	10.133356	[59, 60]			
^{14}N	$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{I}^-$	intern ^[c]	7.223885	[59]	CH_3NO_2	extern	7.226330

[a] Siehe Tabellen 1 und 2. [b] Volumenbruch $\varphi = 1\%$ in CDCl_3 . [c] 0.075 M in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$.

schiebungen frei von Einflüssen der Suszeptibilität der Probe zu erhalten. Diese Technik wurde in Verbindung mit der Festkörper-NMR-Spektroskopie vorgeschlagen (siehe unten), ist jedoch für die Lösungsspektroskopie genauso nützlich.^[64,65] In der Praxis ist kein unendlich langer Zylinder notwendig, um Suszeptibilitätseffekte auf die chemische Verschiebung auf ein akzeptables Niveau zu reduzieren. Genau genommen ist es für die Korrektur isotroper Suszeptibilitätseffekte nicht einmal nötig, die Probe um den magischen Winkel zu drehen, es würde reichen, sie im magischen Winkel auszurichten [siehe Gl. (7)]. Jedoch führt die Drehung oft zu einer signifikanten Signalverschmälerung und ist daher normalerweise essenziell, um chemische Verschiebungen genau messen zu können.

3.9. Feststoffe

Feste Proben werden deutlich anders gehandhabt als Lösungen und so gibt es gute Gründe, Feststoffe als Sekundärreferenzen zu verwenden. Nahzu ausschließlich wird dabei das Substitutionsverfahren angewendet. Da die Spektrometer jedoch meist ohne Feld/Frequenzlock betrieben werden, sind die erhaltenen chemischen Verschiebungen zwangsläufig ungenauer als die von Lösungen. Das stört allerdings nicht signifikant, weil die Linienbreiten gewöhnlich erheblich größer sind als die von Lösungen und die Genauigkeitsgrenze definieren. Hochauflösende NMR-Spektroskopie von Feststoffen wird nahezu ausschließlich unter MAS durchgeführt, wodurch, wie in Abschnitt 3.8 beschrieben, die Effekte von Unterschieden in der isotropen magnetischen Suszeptibilität der Probe eliminiert werden. Bereits früh wurde dieses Thema behandelt,^[61,62] und eine neuere Übersicht von Van der Hart,^[45] die sowohl Flüssigkeiten als auch Lösungen betrachtet, befasst sich ausführlich mit dem Einfluss von MAS auf die Referenzierung. Leider ist die Situation nur für Systeme mit isotroper magnetischer Suszeptibilität einfach. Van der Hart diskutiert auch den Fall der anisotropen Suszeptibilität,^[45] aber auf diesem Gebiet wurden bis heute nur

wenige experimentelle Arbeiten durchgeführt. Trotzdem darf im Allgemeinen davon ausgegangen werden, dass die Referenzierung durch Probenwechsel unter MAS-Bedingungen bei einem ungelockten, aber stabilen Spektrometer im Rahmen der Messgenauigkeit in guter Näherung der Substitutionsmethode entspricht, die in Abschnitt 3.5 beschrieben wurde.

In mehreren Veröffentlichungen^[66–68] wird die MAS-Technik genutzt, um feste Sekundärstandards für die Praxis der Festkörper-NMR-Spektroskopie vorzuschlagen. So wurden die ¹³C-MAS-NMR-Signale von festem Adamantan, Glycin, Hexamethylbenzol und [(CH₃)₃Si]₄Si mit denen für Flüssigkeiten und Lösungen in Beziehung gesetzt, und die Daten wurden mit einer Genauigkeit zwischen 0.004 und 0.04 ppm angegeben.

Die Referenzierung der chemischen Verschiebung bei der Festkörper-NMR-Spektroskopie ist noch nicht auf einem Niveau, das eine ausführlichere Diskussion an dieser Stelle rechtfertigen würde. Damit ist unsere einzige Empfehlung hier, die Referenzierungsverfahren immer klar und sorgfältig in den Veröffentlichungen zu beschreiben.

4. Zusammenfassung der Empfehlungen

Ergänzend zu den früheren Empfehlungen, die in Abschnitt 3.2 als weiterhin gültig genannt wurden, empfiehlt die IUPAC Folgendes:

- Gleichung (5) soll zur Definition von Skalen der chemischen Verschiebung mit dem Symbol δ genutzt werden, wobei die Einheit ppm (alternativ ppb oder %) explizit angegeben werden soll. Gleichung (6) bietet einen einfachen Weg zur Berechnung chemischer Verschiebungen in ppm.
- Das ¹H-NMR-Signal von Tetramethylsilan in verdünnter Lösung (Volumenanteil $\varphi \sim 1\%$ in CDCl₃) soll als primäre Referenz für interne Referenzierung oder Referenzierung durch Substitution für die Resonanzfrequenzen (und folglich die chemischen Verschiebungen) aller Kerne genutzt werden. Für wässrige

Lösungen werden jedoch die Empfehlungen aus Lit. [4] befürwortet.

- Die in den Tabellen 1 und 2 gelisteten Sekundärreferenzverbindungen können für die Heterokern-Spektroskopie eingesetzt werden, wobei die angegebenen δ -Werte (die nicht mehr nachgebessert werden dürfen) verwendet werden sollen.
- Interne Referenzierung kann bei Lösungen eingesetzt werden, aber ihre Grenzen sollten beachtet werden.
- Für Messungen an Lösungen kann ein internes ²H-Locksignal genutzt werden, entweder um direkt die δ -Werte zu erhalten oder um die chemische Verschiebung relativ zur entsprechenden Sekundärreferenzverbindung zu berechnen [eventuell mithilfe von Gl. (8)].
- Referenzierung mithilfe der Substitutionsmethode bei einem Feld/Frequenzlock-Spektrometer kann auch bei Lösungen angewendet werden.
- Externe Referenzierung bei der Untersuchung von Flüssigkeiten oder Feststoffen kann mit der MAS-Methode kombiniert werden.
- Von externer Referenzierung mit anderen Methoden als den in (f) und (g) genannten ist abzuraten, außer wenn Korrekturen für Effekte der magnetischen Suszeptibilität der Probe vorgenommen werden.
- Unter allen Umständen und besonders, wenn die strikte Einhaltung dieser Empfehlungen nicht möglich ist, sollte das experimentelle Vorgehen eindeutig beschrieben werden, damit die Ergebnisse verschiedener Messungen stichhaltig vergleichbar sind.

Anhang

Wie früher in diesem Beitrag angemerkt, wurde eine Reihe neuer experimenteller Messungen durchgeführt, um die δ -Werte einiger Kerne zu überprüfen. Die experimentellen Details sind hier gegeben.

Konzentrationsabhängigkeit von $\delta_{\text{H}}(\text{TMS})$:^[12] Die Messungen wurden mit einem Varian-VXR-500S-Spektrometer durchgeführt, die Probe hatte Raumtemperatur (ca. 23 °C), und als Locksignal diente das ²H-NMR-Signal

von CDCl_3 . Es wurden folgende ^1H -Frequenzen gemessen:

$\varphi = 0.01\%$	499.8725048 MHz
$\varphi = 1\%$	499.8725054 MHz
$\varphi = 80\%$	499.8725495 MHz

Ξ -Werte für ^{13}C und ^{29}Si : Es wurden drei Messungen von $\Xi(^{13}\text{C})$ für TMS in CDCl_3 mit $\varphi = 1\%$ durchgeführt, alle bei Raumtemperatur unter Nutzung folgender Spektrometer: Varian VXR-500S,^[13] $\Xi = 25.1450188\%$; Varian Unity-300,^[12] $\Xi = 25.1450202\%$; Varian Inova-500,^[13] $\Xi = 25.1450196\%$. Der in Tabelle 1 angegebene Wert^[15] von $\Xi(^{29}\text{Si})$ für TMS in CDCl_3 mit $\varphi = 1\%$ wurde bei Raumtemperatur mit einem Bruker-Avance-400-Spektrometer ermittelt.

Andere Ξ -Werte: Die meisten der übrigen neuen Messwerte in den Tabellen 1 und 2 wurden mithilfe der Substitutionsmethode mit einem Bruker-Model-MSL-Spektrometer ermittelt; die Nominalfrequenz für ^1H war 300 MHz, und es wurden Korrekturen für die Locksignale vorgenommen [siehe Gl. (8)].^[9] Für folgende Kerne wurden die Ξ -Werte mit einem Bruker-Avance-400-Spektrometer bestimmt: ^2H , ^{17}O , ^{45}Sc , ^{47}Ti , ^{49}Ti , ^{55}Mn , ^{75}As , ^{81}Br , ^{87}Rb , ^{127}I , ^{131}Xe , ^{133}Cs , ^{135}Ba und ^{137}Ba . Der Wert für ^{21}Ne wurde mit einem Chemagnetics Infinity 600 erhalten.^[9] Alle 67 Messungen wurden bei Raumtemperatur, ca. 298–300 K, durchgeführt. Die Referenzproben waren entweder eine konzentrierte Lösung von TMS in CDCl_3 ($m = 4.75 \text{ mol kg}^{-1}$, $\varphi = 80\%$) oder eine Lösung von TMS in CDCl_3 mit $\varphi = 1\%$. In ersten Fall wurden die Werte auf TMS ($\varphi = 1\%$) in CDCl_3 als Referenz umgerechnet.

Wir danken H. J. C. Yeh (National Institutes of Health), A. M. Kenwright (University of Durham) und B. Ancian (Université de Paris VII) für die Messungen der $\Xi(^{13}\text{C})$ - und $\Xi(^{29}\text{Si})$ -Werte von TMS in CDCl_3 . Einige spezielle Ξ -Messungen wurden von C. Brevard, R. Hoffman, J. Raya, M. Bourdonneau, T. Meersmann, B. Ancian und L. Helm durchgeführt. Wir danken des Weiteren W. Bremser, der an einigen ersten Diskussionen zum Thema dieser Empfehlungen teilgenommen hat, sowie J. Kowalewski und G. Martin für ihre Anmerkungen und ihre Ermutigung. Spezielle Hinweise erhielten wir von Mitgliedern des IDCNS (W. V. Metanowski, K. Hatada, A. D. Jenkins, J. W. Lorimer, W. H. Powell, S. E. Schwartz, A. J. Thor, H. A. Favre, T. Cvitas) und einer Vielzahl von NMR-Experten und anderen Fachleuten (A. D. McNaught, D. L. Van der Hart, D. T. Burns, M. Duteil, J. R. Everett, B. E. Mann, W. McFarlane, P. S. Pregosin, B. Mandava, W. von Philipsborn, T. L. D. W. Claridge, C. Ye, D. Neuhaus, P. Jonsen, G. Hägele, J. C. Lindon, P. E. Meadows, B. Wrackmeyer, K. Mizuno, T. Richert); wir sind ihnen für ihre Hilfe und ihre Hinweise sehr dankbar. P. Pykkö stellte Details seines Übersichtsartikels zu Quadrupolmomenten vor der Veröffentlichung zur Verfügung und von R. Hoffmann kamen nicht nur die Ξ -Werte mehrerer Kerne, sondern auch viele sachdienliche und nützliche Vorschläge.

[1] „Recommendations for the Presentation of NMR Data for Publication in Chemical Journals“: *Pure Appl. Chem.* **1972**, 29, 627.

[2] „Presentation of NMR Data for Publication in Chemical Journals—B. Conventions Relating to Spectra from Nuclei other than Protons“: *Pure Appl. Chem.* **1976**, 45, 217.

[3] „Parameters and Symbols for Use in Nuclear Magnetic Resonance“: R. K. Harris, J. Kowalewski, S. C. de Menezes, *Pure Appl. Chem.* **1997**, 69, 2489.

[4] „Recommendations for the Presentation of NMR Structures of Proteins and Nucleic Acids“: J. L. Markley, A. Bax, Y. Arata, C. W. Hilbers, R. Kaptein, B. D. Sykes, P. E. Wright, K. Wüthrich, *Pure Appl. Chem.* **1998**, 70, 117.

[5] *NMR and the Periodic Table* (Hrsg.: R. K. Harris, B. E. Mann), Academic Press, New York, **1978**.

[6] I. Mills, T. Cvitaš, K. Homann, N. Kallay, K. Kuchitsu, *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, 2. Aufl., Blackwell Scientific Publications, **1993**.

[7] R. K. Harris, *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, Vol. 5 (Hrsg.: D. M. Grant, R. K. Harris), Wiley, Chichester, **1996**, S. 3301.

[8] K. J. R. Rosman, P. D. P. Taylor, *Pure Appl. Chem.* **1998**, 70, 217.

[9] Bisher unveröffentlichte Messungen von P. Granger, J. Raya, M. Bourdonneau, L. Helm und P. Kempgens; siehe den Anhang für Einzelheiten.

[10] J. P. Bloxsidge, J. A. Elvidge, J. R. Jones, R. B. Mane, M. Saljoughian, *Org. Magn. Reson.* **1979**, 12, 574.

[11] R. Hoffman, persönliche Mitteilung.

[12] H. J. C. Yeh, bisher unveröffentlichte Ergebnisse.

[13] A. M. Kenwright, bisher unveröffentlichte Ergebnisse.

[14] S. Brownstein, J. Bornais, *J. Magn. Reson.* **1980**, 38, 131.

[15] B. Ancian, bisher unveröffentlichte Ergebnisse.

[16] H. T. Edzes, *Magn. Reson. Chem.* **1992**, 30, 850.

[17] P. L. Goggin, R. J. Goodfellow, F. J. S. Reed, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 576; S. J. Anderson, J. R. Barnes, P. L. Goggin, R. J. Goodfellow, *J. Chem. Res. Miniprint* **1978**, 3601.

[18] R. Benn, A. Ruffińska, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 851; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 861.

[19] J. D. Kennedy, W. McFarlane, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1977**, 1187.

[20] M. Gerken, G. J. Schrobilgen, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 197, 335.

[21] G. A. Schumacker, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 2923.

[22] C. Brevard, bisher unveröffentlichte Ergebnisse.

[23] R. Zacks, *Sci. Am.* **1997**, 277, 13.

[24] J. F. Hinton, G. L. Turner, G. Young, K. R. Metz, *Pure Appl. Chem.* **1982**, 54, 2359.

[25] J. F. Hinton, R. W. Briggs, *J. Magn. Reson.* **1977**, 25, 555.

[26] P. Pykkö, *Z. Naturforsch. A* **1992**, 47, 189.

[27] P. Raghavan, *At. Data Nucl. Data Tables* **1989**, 42, 189.

[28] P. Pykkö, *Mol. Phys.* **2001**, 99, 1617.

[29] J. D. Kennedy in *Multinuclear NMR* (Hrsg.: J. Mason), Plenum, Oxford, **1987**, Kap. 8, S. 221.

[30] J. T. LaTourrette, W. E. Quinn, R. F. Ramsey, *Phys. Rev.* **1957**, 107, 1202.

[31] W. Sahm, A. Schwenk, *Z. Naturforsch. A* **1974**, 29, 1754.

[32] O. Lutz, A. Schwenk, A. Uhl, *Z. Naturforsch. A* **1975**, 30, 1122.

[33] N. Hao, M. J. McGlinchey, B. G. Sayer, G. J. Schrobilgen, *J. Magn. Reson.* **1982**, 46, 158.

[34] J. Kodweiss, O. Lutz, W. Messner, K. R. Mohn, A. Nolle, B. Stütz, D. Zepf, *J. Magn. Reson.* **1981**, 43, 495.

[35] J. Kaufmann, W. Sahm, A. Schwenk, *Z. Naturforsch. A* **1971**, 26, 1384.

[36] D. Brinkman, *Helv. Phys. Acta* **1968**, 41, 367.

[37] W. Sahm, A. Schwenk, *Z. Naturforsch. A* **1974**, 29, 1763.

[38] O. Lutz, H. Oehler, *Z. Phys. A* **1978**, 288, 11.

[39] O. Lutz, H. Oehler, *J. Magn. Reson.* **1980**, 37, 261.

- [40] C. Brevard, P. Granger, *Handbook of High Resolution Multinuclear NMR*, Wiley, New York, **1981**.
- [41] G. Wu, R. E. Wasylshen, *Magn. Reson. Chem.* **1993**, *31*, 537.
- [42] A. G. Avent, M. A. Edelman, M. F. Lappert, G. A. Lawless, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3423.
- [43] H. LeBail, C. Chachaty, P. Rigny, R. Bougon, *C. R. Seances Acad. Sci. Ser. 2* **1983**, *297*, 451.
- [44] G. V. D. Tiers, *J. Phys. Chem.* **1958**, *62*, 1151.
- [45] D. L. Van der Hart in *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, Vol. 5 (Hrsg.: D. M. Grant, R. K. Harris), Wiley, Chichester, **1996**, S. 2938.
- [46] P. E. Hansen, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1988**, *20*, 207.
- [47] D. F. Evans, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1226.
- [48] L. J. Altman, D. Laungani, G. Gunnarson, H. Wennerström, S. Forsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 8264.
- [49] W. McFarlane, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1968**, *306*, 185, zit. Lit.
- [50] W. McFarlane, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1968**, *1*, 135.
- [51] R. K. Harris, B. J. Kimber, *J. Magn. Reson.* **1975**, *17*, 174.
- [52] D. Canet, C. Goulon-Ginet, J. P. Marchal, *J. Magn. Reson.* **1976**, *22*, 537.
- [53] D. S. Wishart, C. G. Bigam, J. Yao, F. Abildgaard, H. J. Dyson, E. Oldfield, J. L. Markley, B. D. Sykes, *J. Biomol. NMR* **1995**, *6*, 135.
- [54] N. N. Zemlyanskii, O. K. Sokolikova, *Russ. J. Anal. Chem.* **1981**, *36*, 1421.
- [55] C. J. Jameson, A. K. Jameson, S. M. Cohen, *J. Magn. Reson.* **1975**, *19*, 385.
- [56] F. G. Morin, M. S. Solum, J. D. Withers, D. M. Grant, *J. Magn. Reson.* **1982**, *48*, 138.
- [57] G. V. D. Tiers, A. Kowalewski, Vortrag vor der Division of Physical Chemistry beim 137. National Meeting der American Chemical Society in Cleveland, Ohio, **1960**, Abstracts, S. 1712; G. V. D. Tiers, R. I. Coon, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 2097.
- [58] G. V. Tiers, A. Kowalewski, Division of Physical Chemistry, 137. National Meeting der American Chemical Society, Cleveland, Ohio, **1960**; L. Pohl, M. Eckle, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 395; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 381; D. H. Live, S. I. Chan, *Org. Magn. Reson.* **1973**, *5*, 275.
- [59] E. D. Becker, *J. Magn. Reson.* **1971**, *4*, 142.
- [60] E. D. Becker, R. B. Bradley, T. Axenrod, *J. Magn. Reson.* **1971**, *4*, 136.
- [61] D. Doskocilová, B. Schneider, *Macromolecules* **1972**, *5*, 125.
- [62] D. Doskocilová, D. D. Tao, B. Schneider, *Czech. J. Phys. B* **1975**, *25*, 202.
- [63] W. L. Earl, D. L. Van der Hart, *J. Magn. Reson.* **1982**, *48*, 35.
- [64] A. N. Garroway, *J. Magn. Reson.* **1982**, *49*, 168.
- [65] S. Hayashi, M. Yanagisawa, K. Hayamizu, *Anal. Sci.* **1991**, *7*, 955.
- [66] S. Hayashi, K. Hayamizu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 2429.
- [67] S. Hayashi, K. Hayamizu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 685.
- [68] S. Hayashi, K. Hayamizu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 688.
- [69] Der Originaltext wurde von der Commission on Macromolecular Structure and Spectroscopy der Physical Chemistry Division der International Union of Pure and Applied Chemistry betreut. – Dieser Kommission gehörten während der Vorbereitung des Berichts (1994–2001) folgende Personen an: Titularmitglieder: J. E. Bertie (Vorsitzender), J. F. Sullivan (Sekretär, 1994–1995), P. Klæboe (Sekretär, 1996–2001), J. E. Boggs (1998–2001), S. M. Cabral de Menezes (2000–2001), A. M. Heyns, N. Hirota (1998–2001), R. Janoschek (1994–1997, 2000–2001), R. S. McDowell (1998–2001), S. Tsuchiya (1994–1997), B. P. Winnewisser (1994–1997); assoziierte Mitglieder: A. M. Bradshaw (1994–1995), S. M. Cabral de Menezes (1994–1999), B. G. Derendjaev (1994–1995), E. Hirota (1994–1997), J. Kowalewski (1996–2001), A. Oskam, P. von R. Schleyer (1998–2001), S. Tsuchiya (1998–1999), B. J. Van Der Veken (2000–2001), C. Zhang (1994–1997), Q.-S. Zhu (1998–2001); Ländervertreter: B. H. Boo (Korea, 2000–2001), J. E. Collin (Belgien, 1994–1997), M. Chowdhury (Indien, 1994–1995), S. Califano (Italien, 1994–1997), D. Escobar (Spanien, 1996–1997), T. A. Ford (Südafrika, 2000–2001), R. K. Harris (Großbritannien), J. P. Hawranek (Polen, 1998–2001), R. Janoschek (Österreich, 1998–1999), Y. S. Lee (Südkorea, 1994–1999), D. Escobar (Spanien, 1991–1997), J. Kowalewski (Schweden, 1994–1995), P. T. Manoharan (Indien, 1998–2001), S. Suzer (Türkei, 1996–1997), S. Içli (Türkei, 1994–1995), S. L. Spassov (Bulgarien, 2000–2001), J. J. C. Teixeira-Dias (Portugal), B. J. Van Der Veken (Belgien, 1998–1999).