

beziehen sich jeweils auf das intensivste Feinstrukturmaximum der betreffenden Bande (\sim vertikale Ionisation). Über eine detaillierte Analyse der feinstrukturierten Banden soll im Zusammenhang mit den laufenden Untersuchungen berichtet werden.

Zu den experimentellen Ergebnissen sei bemerkt:

1) In den drei Dienen III, VI und IX macht sich die Wechselwirkung zwischen den beiden homokonjugierten Doppelbindungen in einer deutlichen Aufspaltung der beiden π -Ionisationsbanden im PE-Spektrum bemerkbar: 1,0 eV in III, 0,8₅ eV in VI und 0,6 eV in IX.

2) Der Mittelwert der beiden für III, VI und IX gemessenen π -Ionisationspotentiale liegt um ca. 0,1 eV bei höheren Potentialen als das π -Ionisationspotential der Monoene II, V und VIII.

3) Die Kante des Bandenzugs der σ -Ionisationsbanden, die dem ersten adiabatischen Ionisationspotential der σ -Elektronen entspricht, verschiebt sich – bezogen auf den jeweiligen gesättigten Kohlenwasserstoff I, IV, VII – pro zusätzliche Doppelbindung um ca. 0,4 eV nach höheren Potentialen. Dies könnte auf den zunehmenden s-Charakter des σ -Systems zurückzuführen sein.

4) Im Falle der Verbindungen IV, V, VI wirkt sich die Starrheit des σ -Systems und die dadurch bedingte weitgehende Identität der Strukturparameter in einer auffallenden Ähnlichkeit der σ -Spektren aus. Mit zunehmender Flexibilität (vgl. die Sequenzen VII \rightarrow VIII \rightarrow IX und I \rightarrow II \rightarrow III) geht diese Ähnlichkeit verloren.

Proben der Verbindungen VII, VIII und IX wurden uns von Herrn Prof. Dr. C. GROB zur Verfügung gestellt, wofür wir ihm unseren herzlichsten Dank aussprechen.

Die vorliegende Untersuchung ist Teil des Projekts Nr. 4651 des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS. Ferner danken wir den Firmen CIBA AG. und J. R. GEIGY in Basel für ihre Unterstützung.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 2. Mitteilung über Anwendungen der Photoelektron-Spektroskopie. 1. Mitteilung: E. HEILBRONNER, V. HORNING, H. BOCK & H. ALT, *Angew. Chem.* **81**, 537 (1969).
- [2] S. WINSTEIN, *Quart. Revs.* **23**, 141 (1969).
- [3] D. W. TURNER, *Proc. Roy. Soc. A* **307**, 15 (1968).
- [4] D. W. TURNER, *Advances phys. org. Chemistry* **4**, 31 (1966); M. J. S. DEWAR & S. D. WORLEY, *J. chem. Physics* **50**, 654 (1969).
- [5] M. I. AL-JOBOURY & D. W. TURNER, *J. chem. Soc.* **1964**, 4434.

175. Das ^{13}C -INDOR-Spektrum des A_3X -Systems einer Methylgruppe

von F. W. Wehrli und W. Simon

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

(12. VII. 68)

Summary. The natural abundance ^{13}C INDOR spectrum of the A_3X system of the methyl group in a substituted toluene was investigated at a very small value of the perturbing νf field H_2 . The relative line intensities can be explained in terms of a redistribution of the equilibrium spin populations due to the polarizing field H_2 . The double resonance method is suggested for accurate determination of the chemical shift of ^{13}C in medium-size compounds where the carbon atom under consideration couples with only one set of magnetically equivalent hydrogen nuclei.

1. Einleitung. – Wird in einem spingekoppelten Kernsystem auf einen Übergang eine Störung in Form eines schwachen νf -Feldes H_2 ausgeübt, so kann grundsätzlich zwischen zwei Effekten [1] unterschieden werden:

a) $\gamma^2 H_2^2 T_1 T_2 \sim 1$: OVERHAUSER-Effekt [2]: Die Energieniveaux werden nicht gestört, sondern es treten lediglich Intensitätsänderungen auf als Folge einer Änderung der BOLTZMANN-Populationen der betreffenden Energieniveaux.

b) $2\pi J > \gamma H_2 > 1/T_2$: Spin-Tickling [3]: Sämtliche Übergänge, die mit dem die Störung erfahrenden Übergang ein Energieniveau gemeinsam haben, werden in Submultiplette aufgespalten.

Beide Doppelresonanzverfahren eignen sich vorzüglich zur indirekten Bestimmung der chemischen Verschiebung von ^{13}C , welcher der direkten Messung infolge seines kleinen gyromagnetischen Verhältnisses und seiner geringen natürlichen Häufigkeit nur schwer zugänglich ist.

Steht nun der Doppelresonanzoszillator (f_2) mit einem der ^{13}C -Übergänge in Resonanz, so können je nach Intensität des νf -Feldes H_2 entweder Intensitätsänderungen der ^{13}C -Satellitenlinien des Protonenspektrums oder aber eine Aufspaltung in Dublette [4] [5] beobachtet werden. Einfacher gestaltet sich jedoch das Vorgehen, wenn die Doppelresonanzfrequenz f_2 kontinuierlich geändert werden kann, wenn also für f_2 eine Sweepeinheit existiert. Dabei steht der Messoszillator (f_1) mit einem der Protonenübergänge des ^{13}C -Satellitenspektrums in Resonanz, während mit der Doppelresonanzfrequenz f_2 der Durchlauf des ^{13}C -Resonanzbereiches erfolgt [4] [6]. Steht f_2 mit einem ^{13}C -Übergang in Resonanz, der mit dem beobachteten Protonenübergang ein Energieniveau gemeinsam hat, wird auf dem f_1 -Empfänger eine Signaländerung beobachtet. Diese Arbeitstechnik (Sweepmode) wurde von BAKER [6] als INDOR (internuclear double resonance) bezeichnet. Ist die Intensität des νf -Feldes H_2 genügend gross, so dass Tickling-Effekte auftreten, sind entsprechende INDOR-Signale in negativer Absorption zu erwarten. Koppelt der untersuchte X-Kern (hier ^{13}C) lediglich mit einer Gruppe magnetisch äquivalenter A-Kerne, so ist ein INDOR-Spektrum zu erwarten [3], das bezüglich Frequenzen und relativen Intensitäten dem direkten X-Spektrum entspricht. In allen von BAKER [6] untersuchten Fällen traf dies auch zu.

Im Zusammenhang mit der ^{13}C -kernresonanzspektroskopischen Untersuchung der Methylkohlenstoffresonanzen in substituierten Toluolen wurden im ^{13}C -INDOR-Spektrum stets Quartette in positiver Absorption gefunden. Dies zeigt, dass die Intensität des νf -Feldes H_2 in den hier untersuchten Fällen im Gegensatz zu den bekannten Arbeitstechniken lediglich genügte, um am beobachteten Protonensignal einen OVERHAUSER-Effekt zu bewirken. Die Deutung der beobachteten relativen Intensitäten durch erweiterte Anwendung der von KAISER [7] zur Erklärung der Intensitäten von OVERHAUSER-Spektren entwickelten semiquantitativen Theorie ist Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

2. Theoretische Betrachtungen. – Die Energieniveaux für das A_3X -Spinsystem von $^{13}\text{CH}_3$, die nach den irreduziblen Darstellungen der Symmetriegruppe C_{3v} klassiert werden können [8], sind mit den erlaubten Übergängen aus dem Niveauschema der

Fig. 1 ersichtlich, wobei zwischen den Zuständen der Symmetrie $a^1)$ und den doppelt entarteten der Symmetrie $\epsilon^1)$ unterschieden wurde. Das Verhältnis $\nu_X/\nu_A = \nu_{13C}/\nu_{1H}$ ist dort nicht maßstäblich wiedergegeben. Es wurde lediglich darauf geachtet, dass $\nu_X < \nu_A$.

Im thermischen Gleichgewicht sind die Spinpopulationen durch den BOLTZMANN-Faktor gegeben:

$$N_i \sim \exp(-E_i/kT) \approx 1 - E_i/kT.$$

Da $J_{AX} \ll \nu_A, \nu_X$, hängen die Besetzungszahlen der Niveaux lediglich von ν_A bzw. ν_X ab. Unter Verwendung der Abkürzungen

$$\Delta \equiv \nu_A/kT \quad \text{und} \quad \delta \equiv \nu_X/kT$$

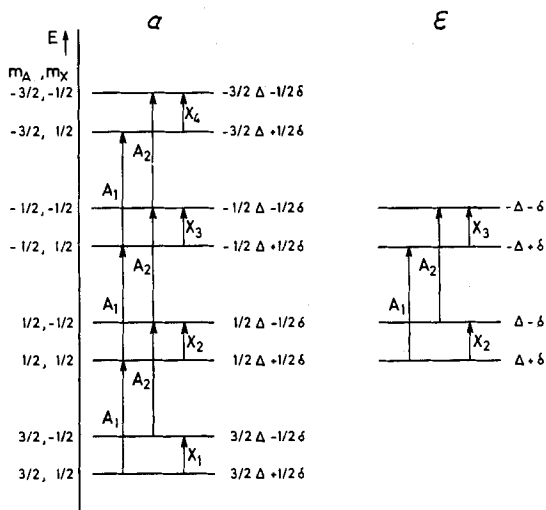


Fig. 1. Energieniveaux, Übergänge und Gleichgewichtspopulationen im A_3X -System

wurden die relativen Populationen im Energieniveauschema in Fig. 1 eingetragen. Dabei ist im weitem berücksichtigt worden, dass die Niveaux der Symmetrie ϵ das statistische Gewicht $g = 2$ haben.

Unter der Annahme, dass die Intensitäten der ν_f -Felder H_1 und H_2 gerade genügen, um die Populationen der betreffenden Niveaux auszugleichen, können die zu erwartenden relativen Intensitäten im INDOR-Spektrum berechnet werden. Steht z.B. der Messoszillator (f_1) mit ν_{A_1} in Resonanz, so werden die Populationen sämtlicher, diesen Übergang begrenzenden Niveaux ausgeglichen und man erhält für die mittleren Populationen \bar{N}_{A_1} der vier Niveaux:

$$\bar{N}_{A_1} = 1/4 [3/2 \Delta + 1/2 \delta + 1/2 \Delta + 1/2 \delta - 1/2 \Delta + 1/2 \delta - 3/2 \Delta + 1/2 \delta] = 1/2 \delta.$$

Steht gleichzeitig der Doppelresonanzoszillator (f_2) mit ν_{X_1} in Resonanz, so werden zusätzlich die Populationen $N_{3/2, 1/2}$ und $N_{3/2, -1/2}$ ausgemittelt:

$$\bar{N}_{3/2, 1/2} = \bar{N}_{3/2, -1/2} = 1/2 [1/2 \delta + 3/2 \Delta - 1/2 \delta] = 3/4 \Delta.$$

¹⁾ Um Verwechslungen mit den Bezeichnungen für die Übergänge zu vermeiden, wurden die Symbole a bzw. ϵ anstelle der üblicheren A_1 bzw. E eingeführt (vgl. Ref. [7]).

Somit erhält man für den untersten A_1 -Übergang eine von Null verschiedene Populationsdifferenz ΔN_{A_1} :

$$\Delta N_{A_1} = \bar{N}_{3/2,1/2} - \bar{N}_{A_1} = 3/4 \Delta - 1/2 \delta.$$

Analog lassen sich die Populationsdifferenzen für den A_1 -Übergang berechnen, wenn f_2 mit den Frequenzen der Linien X_2 , X_3 und X_4 in Resonanz steht. Die Resultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Aus Tabelle 2 sind die Populationsänderungen für den A_2 -Übergang in Abhängigkeit der Störung der X-Übergänge ersichtlich.

Tabelle 1. Populationsdifferenzen für die A_1 -Übergänge in Anwesenheit eines Störfeldes H_2

Niveau		$f_1 = 0$	$f_1 = \nu_{A_1}$	$f_1 = \nu_{A_2}$	ΔN_{A_1}	$f_1 = \nu_{A_1}$	ΔN_{A_1}	$f_1 = \nu_{A_1}$	ΔN_{A_1}	$f_1 = \nu_{A_1}$	ΔN_{A_1}	
m_A	m_x	$f_2 = 0$	$f_2 = 0$	$f_2 = \nu_{X_2}$		$f_2 = \nu_{X_2}$		$f_2 = \nu_{X_3}$		$f_2 = \nu_{X_4}$		
-3/2	-1/2	-3/2 Δ - 1/2 δ	-3/2 Δ - 1/2 δ	-3/2 Δ - 1/2 δ	3/4 Δ - 1/2 δ	-3/2 Δ - 1/2 δ	3/2 Δ - 1/2 δ	3/2 Δ - 1/2 δ	-1/4 Δ - 1/2 δ	-3/4 Δ	3/4 Δ + 1/2 δ	
-3/2	1/2	-3/2 Δ + 1/2 δ	1/2 δ	1/2 δ		1/2 δ		1/2 δ		1/2 δ		-3/4 Δ
-1/2	-1/2	-1/2 Δ - 1/2 δ	-1/2 Δ - 1/2 δ	-1/2 Δ - 1/2 δ		-1/2 Δ - 1/2 δ		-1/4 Δ		-1/4 Δ		-1/2 Δ - 1/2 δ
-1/2	1/2	-1/2 Δ + 1/2 δ	1/2 δ	1/2 δ		1/2 δ		1/4 Δ		1/4 Δ		1/2 Δ - 1/2 δ
1/2	-1/2	1/2 Δ - 1/2 δ	1/2 Δ - 1/2 δ	1/2 Δ - 1/2 δ		1/4 Δ		1/2 Δ - 1/2 δ		1/2 Δ - 1/2 δ		1/2 Δ - 1/2 δ
1/2	1/2	1/2 Δ + 1/2 δ	1/2 δ	1/2 δ		1/4 Δ		1/2 Δ - 1/2 δ		1/2 Δ - 1/2 δ		1/2 Δ - 1/2 δ
3/2	-1/2	3/2 Δ - 1/2 δ	3/2 Δ - 1/2 δ	3/4 Δ		3/2 Δ - 1/2 δ		-1/4 Δ + 1/2 δ		3/2 Δ - 1/2 δ		3/2 Δ - 1/2 δ
3/2	1/2	3/2 Δ + 1/2 δ	1/2 δ	3/4 Δ		1/2 δ		3/2 Δ - 1/2 δ		1/2 δ		1/2 δ
-1/2	-1/2	- Δ - δ	- Δ - δ	- Δ - δ		- Δ - δ		-1/2 Δ		-1/2 Δ		- Δ - δ
-1/2	1/2	- Δ + δ	δ	δ		δ		-1/2 Δ		-1/2 Δ		δ
1/2	-1/2	Δ - δ	Δ - δ	Δ - δ		1/2 Δ		1/2 Δ - δ		Δ - δ		1/2 Δ + δ
1/2	1/2	Δ + δ	δ	δ		1/2 Δ		δ		δ		Δ - δ

Relative Intensitäten: $3/4 \Delta - 1/2 \delta$ $1/2 \Delta - \delta$ $1/2 \Delta + \delta$ $3/4 \Delta + 1/2 \delta$

Tabelle 2. Populationsdifferenzen für die A_2 -Übergänge in Anwesenheit eines Störfeldes H_2

Niveau		$f_1 = 0$	$f_1 = \nu_{A_1}$	$f_1 = \nu_{A_2}$	ΔN_{A_2}	$f_1 = \nu_{A_1}$	ΔN_{A_2}	$f_1 = \nu_{A_1}$	ΔN_{A_2}	$f_1 = \nu_{A_1}$	ΔN_{A_2}		
m_A	m_x	$f_2 = 0$	$f_2 = 0$	$f_2 = \nu_{X_2}$		$f_2 = \nu_{X_3}$		$f_2 = \nu_{X_4}$		$f_2 = \nu_{X_4}$			
-3/2	-1/2	-3/2 Δ - 1/2 δ	-1/2 δ	-1/2 δ	3/4 Δ + 1/2 δ	-1/2 δ	1/4 Δ + 1/2 δ	-1/2 δ	-1/4 Δ + 1/2 δ	-3/4 Δ	3/4 Δ - 1/2 δ		
-3/2	1/2	-3/2 Δ + 1/2 δ	-3/2 Δ + 1/2 δ	-3/2 Δ + 1/2 δ		-3/2 Δ + 1/2 δ		-3/2 Δ + 1/2 δ		-3/2 Δ + 1/2 δ		-1/4 Δ + 1/2 δ	-3/4 Δ
-1/2	-1/2	-1/2 Δ - 1/2 δ	-1/2 δ	-1/2 δ		-1/2 δ		-1/4 Δ		-1/4 Δ		-1/2 δ	-1/2 δ
-1/2	1/2	-1/2 Δ + 1/2 δ	-1/2 Δ + 1/2 δ	-1/2 Δ + 1/2 δ		-1/2 Δ + 1/2 δ		1/4 Δ + 1/2 δ		1/4 Δ + 1/2 δ		-1/2 δ	-1/2 δ
1/2	-1/2	1/2 Δ - 1/2 δ	-1/2 δ	-1/2 δ		1/4 Δ		1/2 Δ + 1/2 δ		1/2 Δ + 1/2 δ		-1/2 δ	-1/2 δ
1/2	1/2	1/2 Δ + 1/2 δ	1/2 Δ + 1/2 δ	1/2 Δ + 1/2 δ		1/4 Δ		-1/4 Δ - 1/2 δ		1/2 Δ + 1/2 δ		1/2 Δ + 1/2 δ	
3/2	-1/2	3/2 Δ - 1/2 δ	-1/2 δ	3/4 Δ		3/2 Δ - 1/2 δ		-1/2 δ		-1/2 δ		-1/2 δ	-1/2 δ
3/2	1/2	3/2 Δ + 1/2 δ	3/2 Δ + 1/2 δ	3/4 Δ		3/2 Δ + 1/2 δ		3/2 Δ + 1/2 δ		3/2 Δ + 1/2 δ		3/2 Δ + 1/2 δ	
-1/2	-1/2	- Δ - δ	- δ	- δ		- δ		-1/2 Δ		-1/2 Δ		- δ	- δ
-1/2	1/2	- Δ + δ	- Δ + δ	- Δ + δ		- Δ + δ		1/2 Δ + δ		-1/2 Δ		1/2 Δ - δ	- Δ + δ
1/2	-1/2	Δ - δ	- δ	- δ		1/2 Δ		δ		- δ		- δ	- δ
1/2	1/2	Δ + δ	Δ + δ	Δ + δ		1/2 Δ		Δ + δ		Δ + δ		Δ + δ	Δ + δ

Relative Intensitäten: $3/4 \Delta + 1/2 \delta$ $1/2 \Delta + \delta$ $1/2 \Delta - \delta$ $3/4 \Delta - 1/2 \delta$

3. Resultate und Diskussion. - Auf der untersten Zeile der Tabellen 1 und 2 sind die Summen der Populationsdifferenzen für die A_1 - bzw. A_2 -Übergänge in Abhängigkeit der gleichzeitigen Sättigung der X-Übergänge durch H_2 aufgeführt. Diese Werte entsprechen nun den relativen Intensitäten der INDOR-Linien für $f_1 = \nu_{A_1}$ und $f_1 = \nu_{A_2}$. Durch Einsetzen der LARMOR-Frequenzen $\nu_{^{13}\text{C}} = 22,62$ MHz und $\nu_{^1\text{H}} = 90$ MHz in die Ausdrücke für Δ und δ erhält man für das Verhältnis der Intensitäten der vier INDOR-Linien:

$$f_1 = \nu_{A_1} \quad I_1 : I_2 : I_3 : I_4 = 56,2 : 22,4 : 67,6 : 78,8;$$

$$f_1 = \nu_{A_2} \quad I_1 : I_2 : I_3 : I_4 = 78,8 : 67,6 : 22,4 : 56,2.$$

Unter der Annahme, dass $J_{AX} > 0$ ist, sind die Linien im Spektrum zuzuordnen, wie dies in Fig. 2 angegeben ist.

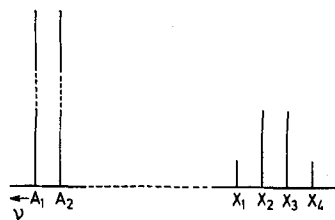


Fig. 2. Zuordnung der Linien im A_3X -Spektrum für $J_{AX} > 0$

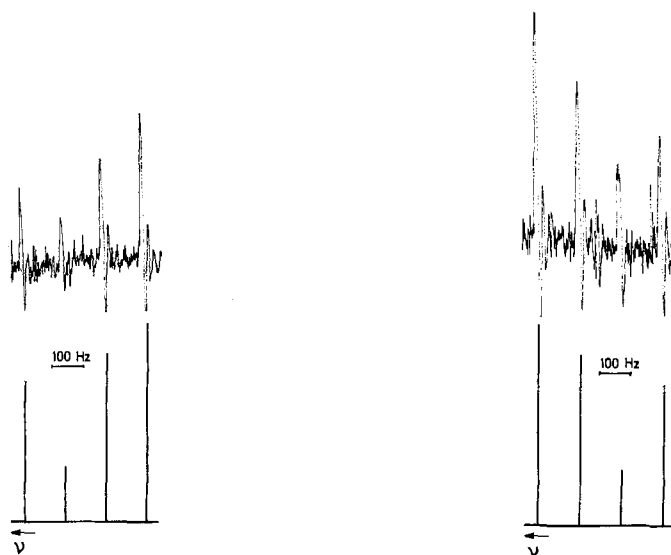


Fig. 3. ^{13}C -INDOR-Spektren für das A_3X -System, wobei $f_1 = \nu_{A_1}$

oben: Spektrum des Methylkohlenstoffs in *p*-Bromtoluol f_1 : 248,2 Hz bezüglich Tetramethylsilan

unten: Theoretisches Spektrum

Fig. 4. ^{13}C -INDOR-Spektren für das A_3X -System, wobei $f_1 = \nu_{A_2}$

oben: Spektrum des Methylkohlenstoffs in *p*-Bromtoluol f_1 : 121,7 Hz bezüglich Tetramethylsilan

unten: Theoretisches Spektrum

Die Resultate zeigen, dass die zu erwartenden INDOR-Spektren für $f_1 = \nu_{A_1}$ und $f_1 = \nu_{A_2}$ bezüglich ihrer Intensitäten spiegelbildlich symmetrisch sind. Die Fig. 3 und 4 zeigen die ^{13}C -INDOR-Spektren des Methylkohlenstoffs in *p*-Bromtoluol ausgehend von den beiden ^{13}C -Satelliten im Protonenspektrum (A_1 - bzw. A_2 -Übergang) zusammen mit den entsprechenden theoretischen Spektren. Die Frequenzen der INDOR-Linien sind mit den entsprechenden Frequenzen der X-Übergänge (^{13}C -Spektrum) identisch. Die Sequenz der Intensitäten stimmt mit denjenigen der theoretischen Spektren überein, und die beiden Spektren sind bezüglich ihrer Intensitäten Spiegelbilder.

Ist $J_{AX} < 0$, so ändert die Reihenfolge der Energieniveaux nicht, hingegen ist jetzt X_1 der Übergang tiefster Frequenz im X-Teil bzw. A_1 im A-Teil. Die INDOR-Spektren müssen somit in beiden Fällen völlig identisch, d.h. vom Vorzeichen der Kopplungskonstanten unabhängig sein.

Das beschriebene Doppelresonanzverfahren ist besonders dazu geeignet, unter geringem zeitlichem Aufwand (einmaliger Durchgang) die chemische Verschiebung einzelner ^{13}C -Atome in relativ grossen Molekeln im wesentlichen unter den experimentellen Voraussetzungen der Protonenresonanz zu bestimmen. Die Bedingung dazu ist lediglich, dass der untersuchte ^{13}C -Kern mit nur einer Gruppe magnetisch äquivalenter ^1H -Kerne koppelt, deren Spektrum beobachtbar ist.

4. Experimentelles. – *p*-Bromtoluol Handelsprodukt (FLUKA AG, Buchs, SG) gelangte ohne weitere Reinigung oder Entgasung als Flüssigkeit zur Messung. Die Spektren wurden in 5-mm-Proberöhrchen mit Hilfe eines BRUKER-SPECTROSPIN HFX-10 Kerninduktionsspektrometers mit Feld-Frequenzstabilisation aufgenommen. Die Grund- und gleichzeitig Protonenresonanzfrequenz des Gerätes beträgt 90 MHz entsprechend 22,62 MHz für ^{13}C . Als Protonenreferenz- und Stabilisationssignal für die Kernstabilisation diente dasjenige von Tetramethylsilan, während die ^{13}C -Doppelresonanzfrequenz primär auf einen virtuellen Standard bezogen wurde. Die Frequenzabstände $f_1 - f_0$ und $f_2 - f_0$ wurden mittels Frequenzmesser bestimmt. Das Gerät verfügt über zwei unabhängige Frequenzsweepseinheiten für die Messfrequenz f_1 und Doppelresonanzfrequenz f_2 . Dies ermöglicht Messungen in einem der beiden Sweepverfahren: f_1 variabel, f_2 konstant oder f_1 konstant, f_2 variabel (INDOR). Die Genauigkeit der mittels INDOR durchgeführten Bestimmungen der chemischen Verschiebungen von ^{13}C liegen in der Grössenordnung von 1 Hz.

Die vorliegende Arbeit wurde vom SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG (Projekt Nr. 5188.2) unterstützt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. A. ANDERSON & R. FREEMAN, *J. chem. Physics* **37**, 85 (1962).
- [2] A. W. OVERHAUSER, *Physic. Rev.* **91**, 476 (1953).
- [3] R. FREEMAN & W. A. ANDERSON, *J. chem. Physics* **37**, 2053 (1962).
- [4] R. FREEMAN & W. A. ANDERSON, *J. chem. Physics* **39**, 806 (1963); R. FREEMAN, *ibid.* **40**, 3571 (1964).
- [5] J. H. ALLEN, J. K. BECCONSALL & D. W. TURNER, *J. sci. Instr.* **41**, 673 (1964).
- [6] E. B. BAKER, *J. chem. Physics* **37**, 911 (1962).
- [7] R. KAISER, *J. chem. Physics* **39**, 2435 (1963).
- [8] J. A. POPLE, W. G. SCHNEIDER, H. J. BERNSTEIN, «High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance», McGraw-Hill, New York 1959.