

NOTIZEN

Direkte Analyse komplexer kernmagnetischer Resonanzspektren vom Typ A_2B_2

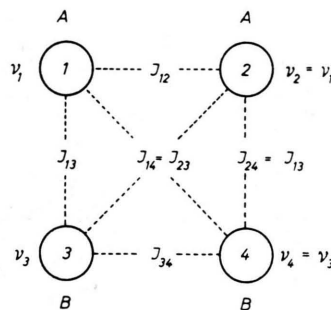
Von B. DISCHLER und W. MAIER

Institut für Elektrowerkstoffe und Institut für physikalische Chemie, Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. 16 a, 318–319 [1961]; eingeg. am 19. Dezember 1960)

In der hochauflösenden Kernresonanzspektroskopie von Flüssigkeiten hat man es gelegentlich mit Spektren des Typs A_2B_2 zu tun, d. h. die Moleküle enthalten zwei Paare von Kernen mit jeweils gleichen Resonanzfrequenzen ν_A und ν_B (bei verschwindender Kopplung), wobei $|\nu_A - \nu_B|$ von ähnlicher Größe wie die durch die elektronengekoppelte Spin-Spin-Wechselwirkung verursachte Frequenzaufspaltung ist. Von besonderem Interesse ist der Fall des Kernspins $I=1/2$, z. B. 1,4-Dihalogenbenzole, Thiophen, Benzofurazan u. a. Auf Grund der Molekülsymmetrie gelten hier für die Spin-Kopplungskonstanten die Bedingungen

$$J_{14} = J_{23}, \quad J_{24} = J_{13} \quad (\text{vgl. Abb. 1}).$$

Abb. 1. Spin-Kopplungskonstanten im A_2B_2 -Fall.

Das Spektrum besteht aus 24 Linien (vier weitere sind als Kombinationsübergänge extrem schwach) und ist symmetrisch zur Frequenz $(\nu_A + \nu_B)/2$. Die quantenmechanische Behandlung (vgl. Anm. ^{1, 2}) ergibt den Zusammenhang zwischen der Lage bzw. Intensität der Linien und den Kopplungskonstanten sowie der chemischen Verschiebung $\nu_0 \delta$ (beide in Hz), wie er in Tab. 1 für das eine Halbspektrum aufgeführt ist.

Linie	Frequenz (Hz) *	Relative Intensität **
a	$\frac{1}{2}(C + N)$	$1 - N/C$
b	$\frac{1}{2}(C - N)$	$1 + N/C$
c	$\frac{1}{2}(D + G)$	$\sin^2(\theta - \psi)$
d	$\frac{1}{2}(F + G)$	$\cos^2(\theta + \chi)$
e	$\frac{1}{2}(D - G)$	$\cos^2(\theta - \psi)$
f	$\frac{1}{2}(F - G)$	$\sin^2(\theta + \chi)$
g	$\frac{1}{2}C + \frac{1}{4}K - \Omega_3$	$[(a_{31} + a_{32}) \cos \Phi + (a_{33} + a_{34}) \sin \Phi]^2$
h	$\frac{1}{2}C - \frac{1}{4}K + \Omega_2$	$[(a_{22} + a_{24}) \cos \Phi - (a_{21} + a_{23}) \sin \Phi]^2$
i	$\frac{1}{2}C + \frac{1}{4}K - \Omega_2$	$[(a_{21} + a_{22}) \cos \Phi + (a_{23} + a_{24}) \sin \Phi]^2$
j	$\frac{1}{2}C - \frac{1}{4}K + \Omega_3$	$[(a_{32} + a_{34}) \cos \Phi - (a_{31} + a_{33}) \sin \Phi]^2$
k	$-\frac{1}{2}C + \frac{1}{4}K - \Omega_4$	$[(a_{42} + a_{44}) \cos \Phi - (a_{41} + a_{43}) \sin \Phi]^2$
l	$-\frac{1}{2}C - \frac{1}{4}K + \Omega_1$	$[(a_{11} + a_{12}) \cos \Phi + (a_{13} + a_{14}) \sin \Phi]^2$

* Frequenzabstand von $(\nu_A + \nu_B)/2$. ** Gesamtintensität im Halbspektrum = 8.Tab. 1. Frequenzen und Intensitäten im A_2B_2 -Halbspektrum.

Abkürzungen:

$$N = J_{13} + J_{14}; \quad L = (J_{13} - J_{14}) \geq 0;$$

$$K = (J_{12} + J_{34}) \geq 0; \quad M = (J_{12} - J_{34}) \geq 0; \quad \nu_0 \delta = |\nu_1 - \nu_3|,$$

$$C = +\sqrt{(\nu_0 \delta)^2 + N^2}, \quad D = +\sqrt{(\nu_0 \delta + M)^2 + L^2},$$

$$F = +\sqrt{(\nu_0 \delta - M)^2 + L^2}, \quad G = +\sqrt{M^2 + L^2},$$

$$\sin \Phi = + \sqrt{\frac{1}{2} \left(1 - \frac{\nu_0 \delta}{C} \right) \cdot \frac{N}{|N|}},$$

$$\sin \chi = + \sqrt{\frac{1}{2} \left(1 - \frac{\nu_0 \delta - M}{F} \right)},$$

$$\sin \psi = + \sqrt{\frac{1}{2} \left(1 - \frac{\nu_0 \delta + M}{D} \right)},$$

$$\sin \Theta = + \sqrt{\frac{1}{2} \left(1 - \frac{M}{G} \right)},$$

 $\Omega_1 \geq \Omega_2 \geq \Omega_3 \geq \Omega_4$ sind die Lösungen der Säkulargl. (1),

 $a_{i,k}$ ($i, k=1, \dots, 4$) sind die Elemente der Diagonalisierungsmatrix.

¹ H. M. McCONNEL, A. D. McLEAN u. C. A. REILLY, J. Chem. Phys. 23, 1152 [1955].

² J. A. POPL, W. G. SCHNEIDER u. H. J. BERNSTEIN, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance, MacGraw-Hill, Book Comp. Inc., New York 1959.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

In das A_2B_2 -Spektrum gehen nur die relativen Vorzeichen der Kopplungskonstanten ein. Man kann daher ohne Einschränkung der Allgemeinheit $K, L, M \geq 0$ voraussetzen, während für N beide Vorzeichen zugelassen sind. Damit wird lediglich zwischen verschiedenen Möglichkeiten für die Numerierung der Kerne entschieden. Ein Teil der Eigenwerte des HAMILTON-Operators muß durch Lösen der Säkulargleichung (1) bestimmt werden (vgl. Anm. ^{1, 3, 5}):

$$\begin{vmatrix} \nu_0 \delta + \frac{1}{2}K - \frac{1}{2}N & \frac{1}{2}N & -\frac{1}{2}L & 0 \\ \frac{1}{2}N & \frac{1}{2}K & \frac{1}{2}L & \frac{1}{2}N \\ -\frac{1}{2}L & \frac{1}{2}L & -\frac{1}{2}K & -\frac{1}{2}L \\ 0 & \frac{1}{2}N & -\frac{1}{2}L & -\nu_0 \delta + \frac{1}{2}K - \frac{1}{2}N \end{vmatrix} - \Omega \mathfrak{E} = 0, \quad (1)$$

\mathfrak{E} = Einheitsmatrix, Ω = Eigenwert.

Für einige Sonderfälle lassen sich die Lösungen von (1) sofort angeben ($\nu_0 \delta \gg N, L$ ^{1, 3}; $J_{13} = J_{14}$ ^{3, 5}; $J_{12} = J_{34}$ ⁴). Die Analyse dieser Spektren ist verhältnismäßig einfach.

Wir betrachten nun die Bestimmung der Kopplungskonstanten und der chemischen Verschiebung und setzen dabei die Zuordnung der beobachteten Linien zu den Übergängen a bis l voraus (s. u.). Im allgemeinen Fall war es bisher üblich ^{2, 5}, aus den Übergängen a bis f die Parameter L, M, N und $\nu_0 \delta$ zu entnehmen [Gln. (6) bis (13)]. Damit hat man ν_A, ν_B , und die zwei Kopplungskonstanten J_{13} und J_{14} . Unter erheblichem Rechenaufwand konnte in einzelnen Fällen durch Angleichen des berechneten an das gemessene Spektrum auch ein vollständiger Satz von Parametern erhalten werden ^{3, 4, 6}.

Das Verfahren läßt sich nun wesentlich vereinfachen durch Benutzung des bekannten Satzes, daß die Summe der Eigenwerte gleich der Spur der Energie-Matrix (1) ist [Gl. (2)]:

$$\Omega_1 + \Omega_2 + \Omega_3 + \Omega_4 = -N. \quad (2)$$

Durch geeignete Kombination der Übergänge g bis l lassen sich nun die unbekannten Eigenwerte Ω_1 bis Ω_4 eliminieren. Wir benutzen hierbei abkürzend die Buchstaben a, b, c usw. für die Frequenzabstände der so bezeichneten Linien vom Zentrum und erhalten aus Tab. 1 mit Gl. (2):

$$l + h - g - k = -K - N, \quad (3a)$$

$$l - i + j - k = -K - N, \quad (3b)$$

$$l - i - g - k = -C - K - N, \quad (4a)$$

$$l + h + j - k = C - K - N. \quad (4b)$$

Aus (3) und (4) erhält man (5), die Bestimmungsgleichungen für K . Mit Gln. (5) bis (13) können alle Parameter direkt aus dem Spektrum bestimmt werden.

$$K = b + g + k - a - h - l, \quad (5a)$$

$$K = b + i + k - a - j - l, \quad (5b)$$

$$K = g + i + k - 2a - l, \quad (5c)$$

$$K = 2b + k - h - j - l; \quad (5d)$$

$$C = a + b = g + j = h + i, \quad (6)$$

$$D = c + e, \quad F = d + f, \quad (7, 8)$$

$$G = (c - e) = (d - f) \geq 0, \quad (9)$$

$$L = +\sqrt{G^2 - M^2}, \quad (10)$$

$$M = 1/\nu_0 \delta \cdot (c \cdot e - d \cdot f), \quad (11)$$

$$N = a - b, \quad N = \pm \sqrt{C^2 - (\nu_0 \delta)^2}, \quad (12a, b)$$

$$\nu_0 \delta = +\sqrt{4a \cdot b}, \quad (13a)$$

$$\nu_0 \delta = +\sqrt{2(c \cdot e + d \cdot f)}. \quad (13b)$$

Zum Schluß betrachten wir noch die Frage der Zuordnung der beobachteten Linien zu den Übergängen a bis l . Aus Tab. 1 kann man mehrere Bedingungen ablesen, die es gewöhnlich erlauben, eine eindeutige Zuordnung zu treffen. Die Gln. (6) und (9) enthalten solche Bedingungen. Weitere sind

$$g - a = b - j, \quad (14a) \quad a - i = h - b, \quad (14e)$$

$$g - b = a - j, \quad (14b) \quad a - h = i - b, \quad (14f)$$

$$g - i = h - j \geq 0, \quad (14c) \quad c + f = d + e, \quad (15a)$$

$$g - h = i - j, \quad (14d) \quad c - d = e - f \geq 0. \quad (15b)$$

In acht Fällen treten 2 gleiche Linienabstände auf, in einem Fall drei gleiche Liniensummen (6), und in einem Fall zwei gleiche Liniensummen (15 a).

Für die Intensitäten gilt:

$$I_a + I_b = 2, \quad I_c + I_e = 1, \quad (16, 17)$$

$$I_d + I_f = 1, \quad I_a : I_b = b : a. \quad (18, 19)$$

Nützlich sind noch zwei Näherungsformeln, die bei nicht zu großen Kopplungen hinreichend gut erfüllt sind:

$$k \approx a, \quad I_k \approx I_a, \quad (20)$$

$$l \approx b, \quad I_l \approx I_b. \quad (21)$$

Das neue Verfahren wurde auf mehrere Spektren (gemessen bei 56,4 MHz) angewendet. Über Einzelheiten soll in einer späteren Veröffentlichung berichtet werden. In Tab. 2 sind die Ergebnisse für 2 Substanzen, gelöst in CS_2 , zusammengefaßt.

Die für Thiophen vorhandenen Vergleichswerte ⁶ zeigen gute Übereinstimmung.

	J_{12} Hz	J_{34} Hz	J_{13} Hz	J_{14} Hz	Fehler Hz	δ ppm
Benzofurazan	6,5	1,2	9,3	0,9	$\pm 0,1$	$0,389 \pm 0,005$
Thiophen	3,4	2,8	5,0	1,0	$\pm 0,1$	$0,174 \pm 0,005$

Tab. 2. Ergebnisse direkter A_2B_2 -Analysen.

³ J. A. POPE, W. G. SCHNEIDER u. H. J. BERNSTEIN, Canad. J. Chem. **35**, 1060 [1957].

⁴ R. E. RICHARDS u. T. P. SCHAEFER, Trans. Faraday Soc. **54**, 1280 [1958].

⁵ P. L. CORIO, Chem. Rev. **60**, 363 [1960].

⁶ R. A. HOFFMANN u. S. GRONOWITZ, Ark. Kem. **15**, 45 [1960].