

¹³C-Schwachfeld-Overhauser-Polarisation, Drei-Spin-Effekt und Tripel-Resonanz

H. GRÜTZEDIEK und W. MÜLLER-WARMUTH*

Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut),
Mainz

(Z. Naturforsch. **24 a**, 459—460 [1969]; eingegangen am 6. Februar 1968)

Messungen der dynamischen Kernpolarisation durch Overhauser-Effekt¹ lieferten bisher insbesondere Informationen über zwischenmolekulare Kopplungen zwischen Atomkernen und ungepaarten Elektronenspins. Während in Lösungen freier Radikale die magnetischen Wechselwirkungen mit Lösungsmittelprotonen fast ausschließlich dipolarer Natur sind^{2—4}, wurden für Fluorkerne mehr oder weniger starke skalare Kopplungsbeiträge beobachtet^{5—7}. Auch für Kohlenstoff-13-Kerne zeigte sich im starken Magnetfeld bei Frequenz- und Temperaturänderung ein Wechsel von negativer zu positiver Polarisation^{8,9}. Um den Mechanismus der Wechselwirkungen und den Overhauser-Effekt für ¹³C-Kerne zu verstehen, aber auch um den Anteil der dipolaren und skalaren Wechselwirkungen zu bestimmen, sind quantitative Studien in einem relativ schwachen Magnetfeld erforderlich. Die vorliegende Notiz berichtet über ¹³C-Kernresonanz, Kern-Elektronen-Doppelresonanz- und ¹³C-¹H-Elektronen-Tripelresonanzmessungen in einem Magnetfeld von 176 Oersted.

Da die Nachweisempfindlichkeit der ¹³C-Kernresonanz unter sonst gleichen Bedingungen fast 4 Größenordnungen geringer ist als für Protonen, wird das Signal erst durch wiederholte Resonanzdurchgänge und Speicherung über lange Zeiten beobachtbar. Abb. 1 zeigt ein durch Overhauser-Effekt etwa 300 mal vergrößertes ¹³C-Kernresonanz-

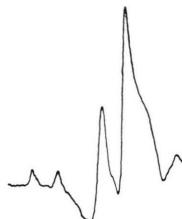


Abb. 1. ¹³C-Resonanz von Benzol in einer C₆H₆/TBP-Lösung bei 188,6 kHz, vergrößert durch Overhauser-Effekt. Das Signal ist ein Dublett mit einem Linienabstand von 159 Hz, wobei die Linienform durch das spezielle Modulationsverfahren und die Einseitenband-Nachweistechnik zustandekommt.

- * M.P.I. und Laboratorium Magnetische Resonanz im Gemeinsamen Forschungszentrum EURATOM Ispra, Italien.
- ¹ Übersicht: K. H. HAUSSER u. D. STEHLIK, Adv. Magnetic Resonance **3**, 79—139, Academic Press, New York 1968.
- ² K. D. KRAMER u. W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforsch. **19 a**, 375 [1964].
- ³ R. A. DWEK, H. D. W. HILL, J. G. KENWORTHY, D. F. S. NATUSCH u. R. E. RICHARDS, Mol. Phys. **13**, 27 [1967].
- ⁴ R. A. DWEK, O. W. HOWARTH, D. F. S. NATUSCH u. R. E. RICHARDS, Mol. Phys. **13**, 457 [1967].

signal von Benzol (natürliche Häufigkeit), wie es mit Hilfe eines CAT ("Computer of Averaging Transients") über eine Meßdauer von 40 min gefunden wurde. Um eine noch höhere Empfindlichkeit zu erhalten, bzw. um bei gleicher Empfindlichkeit die Meßzeit stark zu verkürzen, wurde ein besonderes Integrier- und Speichergerät konstruiert, das sich auf die für dynamische Polarisationsmessungen wichtige Information der Signalamplitude beschränkt. Es arbeitet nach dem Prinzip eines Spannungs-Frequenz-Umsetzers. Zur zeitlichen Mittelung werden dabei die (evtl. im Rauschen versteckten) Signalspannungen am Gleichstromausgang des Kernresonanzempfängers entnommen, und die aus dem Umsetzer erhaltenen Impulse einem Zähler zugeführt. Nach einer sehr genau definierten Zeit (Quarzuhr) wird das Magnetfeld um einen bestimmten Betrag aus der Resonanz heraus verschoben. An dieser Feldposition registriert ein zweiter Zähler den Rausch der Nulllinie. Feldverschiebungen aus und in Resonanz werden solange wiederholt, bis die Differenz der beiden Zähler, die ein Maß für die Signalamplitude darstellt, groß genug ist. Eine solche Differenzmessung ohne Probe gestattet den Fehler abzuschätzen. Ein dritter Zähler notiert die Zahl der Durchgänge.

Als Kernresonanzdetektor dient eine Hochfrequenzbrücke, deren Ausgangsspannung in einem Einseitenbandempfänger verstärkt wird. Das mit Helmholtzspulen erzeugte magnetische H₀-Feld wird mit Hilfe eines Protonenresonanzspektrometers jeweils zwischen zwei Meßvorgängen automatisch nachgeregelt, um Langzeitstabilität zu gewährleisten. Zur Sättigung der Elektronenresonanz diente ein kapazitiv abgestimmter λ/4-Topfkreis mit im Gegentakt erregten Stempeln und maximal 12 Watt Hochfrequenzleistung bei 493 MHz. Die ¹³C-Resonanzspule befindet sich am kurzgeschlossenen Ende des Topfes zwischen den Stäben. Um weiterhin gleichzeitig noch die Protonenresonanz anregen zu können, wird um die Probe eine Kupferdrahtschleife gelegt, deren Windungsfläche senkrecht auf der ¹³C-Spule steht.

Das beschriebene Verfahren erlaubt bei Meßzeiten zwischen 10 min (angereicherte Proben) und einer Woche unvergrößerte ¹³C-Signale zu messen. Zur Bestimmung des Vergrößerungsfaktors der dynamischen Kernpolarisation wurde bei vollkommen gleicher Einstrahlung auf die gleiche Art — nur mit entsprechend kürzerer Meßzeit — die Abhängigkeit der Signalamplitude von der ESR-Sättigungsleistung studiert. Schließlich ermöglicht das oben beschriebene Speicherverfahren auch auf relativ einfache Art, selbst bei ungünstigen Nachweisbedingungen Relaxationszeiten zu messen.

- 5 W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforsch. **21 a**, 153 [1966].
- 6 R. A. DWEK, J. G. KENWORTHY, D. F. S. NATUSCH, R. E. RICHARDS u. D. J. SHIELDS, Proc. Roy. Soc. London **A 291**, 487 [1966].
- 7 E. H. POINDEXTER, J. R. STEWART u. P. J. CAPLAN, J. Chem. Phys. **47**, 2862 [1967].
- 8 D. F. S. NATUSCH u. R. E. RICHARDS, Chem. Commun. **1966**, 579.
- 9 W. MÜLLER-WARMUTH u. R. VAN STEENWINKEL, bisher unveröffentlichte Untersuchungen.



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.

This work has been digitized 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.

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.

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.

Messungen an Lösungen von Tri-t-butylphenoxy (TBP) in Benzol (natürliche Häufigkeit) und von Bis-diphenylphenylallyl (BPA) in Methyljodid (^{13}C angereichert) ergaben für die Temperaturabhängigkeit $10^3/T$ (T = absolute Temperatur) der auf unendliche ESR-Leistung ($s = 1$) extrapolierten Vergrößerungsfaktoren P/P_0 folgende Ergebnisse:

$10^3/T$	$\text{C}_6\text{H}_6/\text{TBP}$		$\text{CH}_3\text{J}/\text{BPA}$	
	DR	TR	DR	TR
3,0	— 210	— 130	—	—
3,4	— 450	— 240	— 20	— 210
3,7	— 540	— 270	— 55	— 184
4,0			— 100	— 165
4,3			— 130	— 144
4,6			— 140	— 140

Dabei bezieht sich jeweils die erste Spalte auf die übliche Beobachtung des Overhauser-Effektes (Kern-Elektronen-Doppelresonanz, DR), während in den zweiten Spalten gleichzeitig die Protonen-Resonanz gesättigt ist (Tripel-Resonanz, TR).

Bei der Interpretation ist zu berücksichtigen, daß für die ^{13}C -Relaxation im Gegensatz zu ^1H und ^{19}F mit den viel größeren Kernmomenten, nicht nur die Kopplung an die Radikalelektronen, sondern auch Wechselwirkungen mit Protonen im gleichen Molekül eine Rolle spielen¹⁰. Im Dreier-

Spin-System beträgt der Vergrößerungsfaktor der Kohlenstoffpolarisation

$$P/P_0 = 1 - (\varrho_{\text{C}}^{\text{s}} f_{\text{C}}^{\text{s}} - \varrho_{\text{C}}^{\text{s}} f_{\text{C}}^{\text{s}} \varrho_{\text{H}}^{\text{s}} f_{\text{H}}^{\text{s}}) s |\gamma_{\text{S}}|/\gamma_{\text{C}}. \quad (1)$$

Darin bedeuten $\varrho_{\text{C}}^{\text{s}}$, $\varrho_{\text{C}}^{\text{H}}$ und $\varrho_{\text{H}}^{\text{s}}$ die zeitabhängigen Kern-Elektronen-Kopplungsparameter zwischen Kohlenstoff (C), Proton (H) und Elektron (S), und die einzelnen f die zugehörigen Streufaktoren der Relaxation. s ist wie üblich der Sättigungsfaktor der Elektronenresonanz. Der Quotient der gyromagnetischen Verhältnisse beträgt $|\gamma_{\text{S}}|/\gamma_{\text{C}} = 2615$. Im Tripelresonanzexperiment wird die Protonenpolarisation Null, wodurch das zweite Glied verschwindet.

Der Vergleich mit den Doppel- und Tripelresonanz-Meßergebnissen erlaubt eine Trennung der beiden Glieder. Nach den Zahlenwerten der Tabelle beträgt der skalare Kopplungsanteil der ^{13}C -Elektronen-Wechselwirkung in beiden Beispielen etwas weniger als 30%. Bei $\text{CH}_3\text{J}/\text{BPA}$ ist das zweite Glied von Gl. (1) positiv und nimmt mit fallender Temperatur ab. Das steht in Einklang mit einer dipolaren Kopplung zwischen Protonen und ^{13}C -Kernen im Methyljodidmolekül. Das gleiche Vorzeichen beider Terme bei $\text{C}_6\text{H}_6/\text{TBP}$ bedeutet dagegen nach Gl. (1) eine vorwiegend skalare zeitabhängige $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ -Kopplung für Benzol. Eine genauere Analyse der Daten wird in einer späteren Arbeit zusammen mit Untersuchungen der ^{13}C -Kernpolarisation im starken Magnetfeld gegeben.

Die beschriebene Nachweistechnik dient zugleich Messungen der dynamischen ^{31}P -Polarisation und des Dreispin-Effektes in phosphororganischen Lösungen freier Radikale. Bei unvergrößerten Signalen beträgt die Meßdauer ungefähr 10 min.

¹⁰ K. H. HAUSSER u. F. REINBOLD, Phys. Let. **2**, 53 [1962].