Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]

Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève

Band: 14 (1961)

Heft: 10: Colloque Ampère

Artikel: Untersuchung des Aufbaues von Kohlenwasserstoffmolekülen mit Hilfe von H-H und C13-H Kopplungskonstanten

Autor: Ranft, J.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-739627

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 10.08.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Untersuchung des Aufbaues von Kohlenwasserstoffmolekülen mit Hilfe von H — H und C^{13} — H Kopplungskonstanten

von J. Ranft

Physikalisches Institut der Karl-Marx Universität, Leipzig

Summary.

After a short survey on the theory of the coupling constant a summary of the experimental and theoretical knowledge about the $H - H$ and $C^{13} - H$ coupling constants in aliphatic and olefinic hydrocarbons is given. Special weight is given to the relations between the coupling constants and the hybridization of the C atoms, the bond angles of the molecule, the electronegativity of the substituents and other molecular parameters.

Dieser Vortrag soll sich im wesentlichen mit den $H - H$ und $H - C^{13}$ Kopplungskonstanten in gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen beschäftigen. Zu Beginn sei auf die Methoden zur Berechnung der Kopplungskonstanten eingegangen.

1. Allgemeine Verfahren zur Berechnung der Kopplungskonstanten

Der Hamiltonoperator zur Erklärung der Kopplungskonstanten besteht nach Ramsey und Purcell [79] aus drei Hauptteilen

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_3 \tag{1}$$

mit

$$\hat{H}_1 = \sum_k \frac{1}{2 m_k} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla_k + \frac{e}{c} \sum_N \hbar \gamma_N \frac{(I_N \times \mathfrak{r}_{kN})}{r_{kN}^3} \right)^2 \tag{2}$$

$$+ V + \hat{H}_{LL} + \hat{H}_{LS} + \hat{H}_{SS} + \hat{H}_{SH} ,$$

$$\hat{H}_2 = 2 \mu_B \hbar \sum_{kN} \gamma_N \left(\frac{3 (S_k \cdot \mathfrak{r}_{kN}) (I_N \cdot \mathfrak{r}_{kN})}{r_{kN}^5} - \frac{(S_k \cdot I_N)}{r_{kN}^3} \right) , \tag{3}$$

$$\hat{H}_3 = \left(\frac{16 \pi \mu_B \hbar}{3} \right) \sum_{kN} \gamma_N \, \delta (\mathfrak{r}_{kN}) (S_k \cdot I_N) . \tag{4}$$

$\hat{H}_1$ ist dabei der übliche Hamiltonoperator der Elektronen. Dabei wurde die magnetische Wechselwirkung der Elektronen als bewegte geladene Teilchen mit dem Magnetfeld der Kerne mit inbegriffen.

$\hat{H}_2$ und $\hat{H}_3$ sind die magnetischen Wechselwirkungen der Elektronen- und Kernspins. $\hat{H}_2$ beschreibt dabei die Dipolkopplung der Kerne und Elektronen und $\hat{H}_3$ die Hyperfeinstrukturkopplung im S Zustand, wie sie von Fermi [26] erstmals angegeben wurde. Man berechnet den zu $I_N \cdot I_{N'}$ proportionalen Term der Energie, der sich aus $\hat{H}$ ergibt. Der Koeffizient bei diesem Term ist die Kopplungskonstante $J_{NN'}$

$$E_{NN'} = h J_{NN'} I_N \cdot I_{N'} \tag{5}$$

Ramsey [78] leitete erstmals mit Hilfe der Störungstheorie Formeln für J her. Es ergibt sich, getrennt nach den Beiträgen infolge der einzelnen Terme des Hamiltonoperators.

$$J_{3NN'} = -\frac{2}{3h}\left(\frac{16\pi\mu_B\hbar}{3}\right)^2 \gamma_N \gamma_{N'} \sum_{nkj} \frac{1}{E_n - E_0} \cdot$$

$$\cdot < 0 \mid \delta(\mathfrak{r}_{kN}) S_k \mid n > \cdot < n \mid \delta(\mathfrak{r}_{jN'}) S_j \mid 0 > , \tag{6}$$

$$J_{2NN'} = -\frac{2}{3h}(2\mu_B\hbar)^2 \gamma_N \gamma_{N'} \sum_{nkj} \frac{1}{E_n - E_0} \cdot \tag{7}$$

$$\cdot < 0 \left| \frac{3(S_k \cdot \mathfrak{r}_{kN})\mathfrak{r}_{kN}}{r_{kN}^5} - \frac{S_k}{r_{kN}^3} \right| n > \cdot < n \left| \frac{3(S_j \cdot \mathfrak{r}_{jN'})\mathfrak{r}_{jN'}}{r_{jN'}^5} - \frac{S_j}{r_{jN'}^3} \right| 0 > ,$$

$$J_{1aNN'} = \frac{4}{3}\frac{e^2\hbar^2}{2mc^2}\gamma_N\gamma_{N'} < 0 \left| \sum_k \frac{(\mathfrak{r}_{kN} \cdot \mathfrak{r}_{kN'})}{r_{kN}^3 r_{kN'}^3} \right| 0 > , \tag{8}$$

$$J_{1bNN'} = -\frac{8}{3h}\hbar^2 \gamma_N \gamma_{N'} \sum_{nkj} \frac{1}{E_n - E_0} \cdot$$

$$\cdot < 0 \mid m_{kN}^0 r_{kn}^{-3} \mid n > \cdot < n \mid m_{jN'}^0 r_{jN'}^{-3} \mid 0 > . \tag{9}$$

Ramsey ersetzte weiterhin die $E_N - E_0$ durch einen Mittelwert ΔE und summierte über die Matrixelemente. Für $J_{3NN'}$ führt dies z. B. auf den Ausdruck

$$J_{3NN'} = -\frac{2}{3h}\left(\frac{16\pi\mu_B\hbar}{3}\right)^2 \gamma_N \gamma_{N'} \frac{1}{\Delta E} < 0 \left| \sum_{kj} \delta(\mathfrak{r}_{kN})\,\delta(\mathfrak{r}_{jN'})\, S_k \cdot S_j \right| 0 > \tag{10}$$

Diese Formeln sind die Grundlage fast aller Berechnungen, die bisher durchgeführt wurden. Es stellte sich heraus, dass für Kopplungen zwischen Protonen der Term $J_{3NN'}$ der wichtigste ist, dem gegenüber die anderen Terme vernachlässigt werden können. Für Kopplungen zwischen anderen Kernen ist dies leider nicht so, dadurch sind bei der Berechnung von Kopplungen zwischen schwereren Kernen bisher nur ganz wenig Fortschritte erzielt worden. Gegen die ΔE-Näherung bei den Formeln wurde von Mc Lachlan [61] Einspruch erhoben. Er konnte zeigen, dass diese Näherung bei der Berechnung von Kopplungskonstanten nicht allgemein anwendbar ist. Karplus [43] und Alexander [7] zeigten allerdings, dass diese Näherung bei Verwendung von VB Moleküleigenfunktionen dennoch begründet werden kann und zu richtigen Ergebnissen führt. Mit Hilfe von VB Funktionen wurden die meisten bisherigen Berechnungen durchgeführt.

Mc Connell [56] leitete aus den Ramseyschen Formeln mit Hilfe von LCAO Funktionen Ausdrücke für die 4 Terme der Kopplungskonstanten her, die für den Fall der Kopplung zwischen nicht direkt gebundenen Kernen anwendbar sind. Wenn keine Konfigurationswechselwirkung berücksichtigt wird, liefern diese Formeln allerdings keine guten Ergebnisse. Für Kopplungen zwischen Protonen liefern sie generell positive Kopplungskonstanten. In den letzten Jahren wurde aber durch viele experimentelle Untersuchungen eindeutig sichergestellt, dass die Protonenkopplungskonstanten verschiedene Vorzeichen haben können.

Von Stephen [91], Das und Bersohn [20] und Ishiguro [37] wurden die Kopplungskonstanten mit Hilfe von Variationsverfahren berechnet. Die Berechnungen kamen aber nicht über den Fall des H_2 Moleküls hinaus. Der Nachteil der erhaltenen Formeln liegt darin, dass die Kopplungskonstante als Differenz zweier sehr grosser Terme herauskommt, das ist für die erreichbare Rechengenauigkeit sehr ungünstig. So hatte selbst das Ergebnis mit Hilfe der 13 termigen Wellenfunktion nach James und Coolidge noch eine Abweichung von ungefähr 20% vom experimentellen Wert.

Die erfolgreichsten Berechnungen wurden bisher mit Hilfe von VB Eigenfunktionen durchgeführt. Dabei beschränkte man sich bisher allerdings auf den Term $J_{3NN'}$. Das bedeutet Beschränkung auf den Fall von Protonenkopplungen. Für die Kopplungen von H mit anderen Kernen z. B. C^{13} oder F scheint aber J_3 ebenfalls noch eine gute Näherung zu sein. Karplus und Anderson [45] leiteten aus (10) mit Hilfe von VB Moleküleigenfunktionen folgende Formel her

$$J_{NN'} = \frac{1}{4\Delta E}\,\frac{2}{3h}\left(\frac{16\pi\mu_B\hbar}{3}\right)^2 \gamma_N\,\gamma_{N'}\,\Phi_N^2(0)\,\Phi_{N'}^2(0)\,.$$

$$\cdot \sum_{jl} c_j\,c_l\,\frac{1}{2^{(n-i_{jl})}}\left(1+2f_{jl}(P_{NN'})\right). \tag{11}$$

Dabei ist i_{jl} die Anzahl der Inseln im Überlagerungsdiagramm der beiden kanonischen Strukturen j und l, $f_{jl}(P_{NN'})$ ist der Austauschfaktor der Eigenfunktionen ($f_{jl}(0) = -\frac{1}{2}$; f_{jl} 1, 3, 5, ...) = 1; f_{jl} (2, 4, 6, ...) = -2) und $P_{NN'}$ ist die Anzahl der Valenzstriche auf dem Wege von N nach N' im Überlagerungsbild der beiden Strukturen j und l. Bei dieser Formel wurden die Überlappungsintegrale und die Ionenterme vernachlässigt. Hiroike [35] leitete ebenfalls mit VB Funktionen andere Formeln für J_3 ohne diese beiden Vernachlässigungen her. Beide Formeln führen bei genügend genauen VB Funktionen zu guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Mit diesen Formeln lassen sich aber nur die Kopplungskonstanten in gesättigten Molekülen bzw. die Anteile durch das σ Gerüst ungesättigter Verbindungen erklären. Alexander [7] entwickelte eine weitere Methode. Dabei werden die Kopplungskonstanten unmittelbar aus den Austauschintegralen ohne den Umweg über die VB Eigenfunktionen berechnet.

In ungesättigten Molekülen wird ein weiterer Beitrag zu J_3 durch das π Elektronensystem hervorgerufen. Es gelang Karplus [44] diesen Term auf die Hyperfeinstrukturkonstanten a_H zurückzuführen, die entweder mit Hilfe der ESR in organischen Radikalen gemessen oder theoretisch berechnet werden. Der Ausdruck lautet

$$J_{HH'}(\pi) = 2{,}1\,.\,10^{-15} \sum_T \frac{a_H(T)\,a_{H'}(T)}{\Delta\pi}\,. \tag{12}$$

Damit lassen sich insbesondere die in gewissen ungesättigten Verbindungen auftretenden grossen Kopplungskonstanten über 4 oder 5 Bindungen gut erklären.

Für schwerere Kerne existiert noch eine Abschätzung der Bahnterme (J_1). Pople [74] zeigte, dass eine Beziehung zwischen der Anisotropie der Abschirmkonstante und dem Bahnterm besteht.

$$J_{\text{Bahn}} = -\frac{1}{3h}\gamma^{(1)}\gamma^{(2)}\hbar^2 \Big\{ R^{-3}\left[\Delta\delta^{(1)}(1-3\cos^2\Theta^{(1)})\right.$$

$$\left.+\Delta\delta^{(2)}(1-3\cos^2\Theta^{(2)})\right] - 3\sum_i \chi_i R_i^{(1)-3} R_i^{(2)-3}(1-3\cos^2\Theta)\Big\} \quad (13)$$

Es existieren aber noch nicht genügend Kenntnisse über die Anisotropien der Abschirmkonstanten, so dass diese Formel bisher wenig Bedeutung für die Abschätzung dieser Beiträge erlangt hat.

McWeeny und Mizuno [98] leiteten weiterhin einen Ausdruck für die Kopplungskonstante mit Hilfe der Dichtematrizenmethode her, darauf soll aber hier nicht eingegangen werden.

Für die theoretische Molekülphysik sind diese Berechnungen ebenfalls von Wichtigkeit. Durch die experimentelle Messung einer Anzahl neuer molekularer Parameter durch die Hochfrequenzspektroskopie wie chemische Verschiebung, Kopplungskonstante, Hyperfeinstrukturkonstante, Kernquadrupolkopplungskonstante usw. ist eine neue Möglichkeit zur Überprüfung angenäherter Molekülfunktionen entstanden. Diese Grössen reagieren teilweise sehr empfindlich auf bestimmte Feinheiten der Eigenfunktionen, die für die Berechnung der Bindungsenergie fast ohne Einfluss sind. Diese Konstanten liefern also neue Parameter zur Aufstellung optimaler Eigenfunktionen. Andererseits sind durch den schnellen Fortschritt bei der Berechnung genauer Moleküleigenfunktionen auch Fortschritte bei der theoretischen Deutung dieser Grössen zu erwarten.

2. Die Protonenkopplungskonstante im H_2 (HD) Molekül

Die erste Kopplungskonstante, die berechnet wurde, ist J_{HH} des H_2 Moleküls. Diese Konstante ist zwar nicht messbar, da Kopplungskonstanten zwischen äquivalenten Kernen keinen Einfluss auf das Spektrum haben, dafür ist aber J_{HD} des HD Moleküls messbar, die sich davon wie die obigen Formeln zeigen, nur durch einen Faktor γ_D/γ_H unterscheidet. In Tabelle 1 werden die Ergebnisse der bisherigen Berechnungen mit dem experimentellen Wert verglichen. Der Wert von Ramsey [78] stimmt natürlich nur infolge der bestimmten Wahl des ΔE so gut überein. Die Ergebnisse der Variationsberechnungen unterstreichen das oben gesagte.

TABELLE 1

Die J_{HD} Kopplungskonstante des HD Moleküls

Autor	J_{1a}	J_{1b}	J_2	J_3	J	Bemerkung	Wellenfunkt.
Ramsey [78]				40		$E = 1{,}4\ Ry$	James & Coolidge
» [78]	—0,1	0,5	3		43		VB
Ishiguro [37]	—0,2544	0,354	0,202	36,84	37,18	Variationsb.	Ishiguro
» [37]				34,91	35,22	»	James & Coolidge
Stephen [91]	1,46		47,68		49,14	»	VB
» [91]	2,08		47,49		49,57	»	*L C A O*
McConnell [56]				30,5	30,5		*L C A O*
Das und Bersohn [20]				18, 75	58,80	Vatiationsb.	*MO*
Wimett [99]	exp. Wert				42,7 ± 0,7 Hz		

3. ENTFERNTE H—H KOPPLUNGSKONSTANTEN IN KOHLENWASSERSTOFFEN

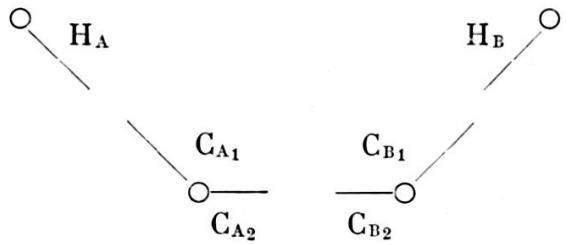
a) H—H Kopplungen über zwei Bindungen

Für Systeme $H_2\ CXY$ wurden schon mehrere Berechnungen durchgeführt. Mc Connell [56] berechnete die $H\,H$ Kopplungskonstante von Methan mit Hilfe seiner $L\,C\,A\,O$ Formel mit der Wellenfunktion von Coulson [19]. Der Wert von 3 Hz, der sich ergab, liegt weit entfernt vom experimentellen Wert $J_{HH'}\ (C\,H_4) = 12{,}4 \pm 0{,}6$ Hz [46], der mit Hilfe von Deuteriumsubstitution gemessen wurde. Beim Methan zeigte sich erstmals die Überlegenheit der VB Methode. Karplus und Anderson [45] berechneten die Koeffizienten der VB Eigenfunktion von Methan nach Eyring, Frost und Turkevich [25] mit Hilfe moderner halbempirischer Werte für die Austauschintegrale. In dieser Wellenfunktion sind alle 14 kanonischen Strukturen, die für einen Achtelektronen-Singulettzustand möglich sind, inbegriffen. Damit erhielten sie mit $\Delta E = 9\ eV$ einen Wert $J_{HH'}\ (C\,H_4) = 12{,}5$ Hz. Bei dieser Methode zeigte sich insbesondere, dass die Grösse der Kopplungskonstante vom Anteil der direkten Bindung der beiden zu koppelnden Protonen in der Wellenfunktion abhängt. Bei der Annahme einer genau lokalisierten Bindung entsprechend der chemischen Strukturformel dürfte sich nach den VB Formeln keine H—H' Kopplungskonstante über mehr als eine Bindung ergeben. Die Kopplungskonstante stellt also ein Mass für die Abweichungen von der idealen lokalisierten Struktur des

Moleküls dar. Mit Hilfe dieser Wellenfunktion berechnete auch Hiroike [35] die Methan Kopplungskonstante. Sie ergab sich mit einem Koeffizient $I_c = 0{,}2$ der Ionenterme in der VB Funktion zu 12,1 Hz. Von Gutowsky, Karplus und Grant [31] wurde das Problem der *H—C—H* Kopplungskonstanten allgemein gelöst. Sie berechneten sie mit Hilfe einfacher Vierelektronen VB Funktionen in Abhängigkeit vom *H—C—H* Winkel. Es zeigte sich, dass $J_{HH'}$, mit steigendem Winkel stark abnimmt und schliesslich bei ungefähr 125° negativ wird. Der Vergleich mit experimentellen Werten (siehe [10] Bild 7 und [31] Bild 10) zeigt, dass die experimentellen Werte ebenfalls sehr gut diese Winkelabhängigkeit zeigen. Die Übereinstimmung wird nur bei grösseren Winkeln schlechter, in diesem Gebiet war auch die Rechnung ungenauer. Diese Beziehung scheint es zu ermöglichen, die *H—C—H* Winkel aus den Kopplungskonstanten zu bestimmen. Es ist interessant, dass auch bei *H—Si—H* Kopplungen eine ähnliche Tendenz beobachtet wird. Nach Ebsworth und Turner [24] ergeben sich für *H—Si—H* Winkel von 109,5°, 110,5° und 113° Kopplungskonstanten von 2,75, 12 und 24 Hz. Das Vorzeichen dieser Konstanten ist allerdings noch ungewiss. Aus Analogie zu den *H—C—H* Kopplungskonstanten kann man folgern, dass diese Konstanten negativ sind.

b) H H' Kopplungskonstanten über mehr als zwei Bindungen in Kohlenwasserstoffen

Karplus [42] berechnete Sechselektroneneigenfunktionen für Fragmente der Art



C_A und C_B sind dabei entweder $_{SP}3$ oder $_{SP}2$ hybridisiert. Für den Winkel Θ zwischen den $H_A C_A C_B$ und $H_B C_B C_A$ Ebenen wurden verschiedene Werte angenommen. Ranft [83] führte dieselbe Berechnung für C_A mit $_{SP}3$ und C_B mit $_{SP}2$ Hybridisierung durch. In Tabelle 2 sind die Kopplungskonstanten angegeben, die sich aus diesen Eigenfunktionen mit Hilfe der Formeln von Karplus und Hiroike nach Rechnungen von Karplus [42] und Ranft [83] ergeben.

TABELLE 2

Berechnete H — C — C — H J_{HH} Kopplungskonstanten

Nr.	Arbeit	*Ic* (wenn nach Hiroike)	Modell	0°	30°	60°	90°	120°	150°	180°
1	[42]	nach Karplus	SP^3—SP^3	8,2	6,0	1,7	—0,28	2,2	6,9	9,2
2	[83]	0,1	»	8,6	6,3	1,9	—0,3	2,0	6,7	8,9
3	»	0,2	»	7,8	5,8	1,7	—0,2	1,9	6,1	8,1
4	»	0,3	»	7,1	5,3	1,6	—0,1	1,8	5,6	7,5
5	»	0,4	»	6,5	4,8	1,5	—0,0	1,7	5,1	6,8
6	»	0,5	»	5,9	4,4	1,4	—0,0	1,6	4,7	6,3
7	[42]	nach Karplus	SP^2—SP^2	6,1						11,9
8	[83]	0,1	»	8,0						11,3
9	»	0,2	»	7,3						10,4
10	»	0,3	»	6,5						9,5
11	»	0,4	»	5,9						8,7
12	»	0,5	»	5,3						7,8
13	[83]	nach Karplus	SP^3—SP^2	7,5	4,2	1,4	0,26	2,1	5,8	7,0
14	»	0,1	»	5,2	3,7	0,8	—0,3	1,4	5,0	6,2
15	»	0,2	»	4,7	3,4	0,8	—0,2	1,3	4,5	5,6
16	»	0,3	»	4,2	3,1	0,7	—0,2	1,2	4,1	5,1
17	»	0,4	»	3,9	2,8	0,7	—0,1	1,1	3,7	4,6
18	»	0,5	»	3,5	2,5	0,6	—0,1	1,0	3,4	4,2

Die berechneten Werte spiegeln erstaunlich gut den Verlauf der experimentellen Kopplungskonstanten wieder. Die experimentellen Angaben in Tabelle 3 für den Fall SP^3—SP^3 zeigen, dass die theoretischen Kopplungskonstanten höchst wahrscheinlich etwas zu klein ausgefallen sind, dass

aber die Winkelabhängigkeit in guter Übereinstimmung mit dem Experiment ist. Das Verhältnis J (180°)/J (0°) ist auch etwas zu klein. Für die Kopplungskonstante der Äthylgruppe

$$J = \left(2J(60°) + J(180°)\right) / 3 \qquad (14)$$

erhält man mit den Werten von Karplus Tabelle 2 Zeile 1 $J = 4{,}2$ Hz ebenfalls einen zu kleinen Wert. Demgegenüber geben die experimentellen Werte von Musher [68] Tabelle 3 $J = 6{,}98$ Hz einen Wert, der mitten im Bereich der experimentellen Äthylkopplungskonstanten liegt. Experimentelle Äthylkopplungskonstanten liegen im Bereich von 6,9 bis 8,6 Hz, Isopropylkopplungskonstanten zwischen 6,0 und 6,8 Hz und Propylkopplungskonstanten zwischen 6,3 und 7,7 Hz, siehe dazu z. B. die Arbeiten [69] bis [73], [29], [60], [50], [92], [17], [88] und [95].

TABELLE 3

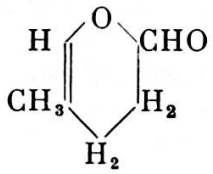
Gemessene $J_{HH'}$ Kopplungskonstanten in Abhängigkeit vom Winkel zwischen $H_a C_A C_B$, und $H_B C_B C_A$ fur gesättigte (SP^3—SP^3) Kohlenwasserstoffe

Arbeit	Substanz	0°	60°	120°	180°
[100]	acetylierte Zucker		2—4		5—8
[68]	1144 Tetramethylcyclohexyl 2,6 Diacetat		4,25		15,35
[87]	Cl und Br subst Äthane		1,2—3,4		10,5—18
[84]	Epoxyde	4,04—5,21		1,86—2,49	
[64]	Äthylenoxyd	4,45		3,1	
»	Äthylenimin	6,3		3,8	
»	Äthylensulfid	7,5		5,65	

Die Vinylgruppe liefert Beispiele für die SP^2—SP^2 $H\,H'$ Kopplungen. Experimentelle Kopplungskonstanten sind bei Brügel, Ankel und Krückeberg [14] und in vielen anderen Veröffentlichungen zu finden. Die Kopplungskonstanten $J_{NN'}$ cis (0°) liegen im Bereich von 5 bis 15 Hz, die $J_{NN'}$ trans (180°) im Bereich 12-21 Hz. Die berechneten Kopplungskonstanten sind

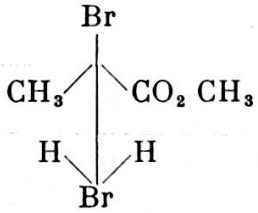
auch hier wieder etwas zu klein. Das Verhältnis J (180°)/J (0°) ist nach Karplus (Tabelle 2 Zeite 7) 1,95 und mit Berücksichtigung der Ionenterme nach Ranft (Tabelle 2 Zeiten 8-12) 1,45-1,5. Das experimentelle Verhältnis liegt hauptsächlich zwischen 1,5 und 2,2. Die Übereinstimmung ist also befriedigend. Für den Fall SP^3—SP^2 ist das experimentelle Vergleichsmaterial am spärlichsten. Die entsprechenden Kopplungskonstanten in substituierten Propenen liegen im Gebiet von 5,6 bis 7,5 Hz. Diese Werte sind aber wieder Mittelwerte über die verschiedenen Konformationen der Moleküle. Bothner, By und Naar Colin [13] geben an, dass J (60°) = 1 ... 3 Hz ist. Dies zusammen bedeutet, dass sich die experimentellen SP^3—SP^3 und SP^2—SP^3 Kopplungskonstanten nicht sehr stark unterscheiden. Die berechneten Grössen sind wahrscheinlich auch in diesem Fall wieder etwas zu klein.

HH Kopplungen über noch mehr Bindungen in gesättigten Kohlenwasserstoffen ergeben sich durch die VB Berechnungen noch wesentlich kleiner. Die Kopplungskonstante sinkt ungefähr pro weitere Bindung um den Faktor 1/10. Nach Bemerkungen von Karplus [44] und eigenen Abschätzungen ergeben sich Grössen bis höchstens ± 0,5 Hz. Dies wird auch im allgemeinen von den Experimenten bestätigt, da sich in gesättigten Verbindungen im allgemeinen keine derartigen Kopplungen beobachten lassen. Es gibt aber auch Ausnahmen, die damit nicht in Einklang stehen. Davis, Lutz und Roberts [21] veröffentlichten zwei Beispiele.



Metacrolein Dimer

I



Dibrom-isobutyrat

II

Die Kopplungskonstante in I zwischen dem *CHO* Proton und einem der Ring Protonen in β Stellung zur Aldehydgruppe ist 1,3 Hz. In II tritt eine Kopplungskonstante von 0,75 Hz zwischen der CCH_3 Gruppe und einem der CH_2 Protonen auf.

c) Die π Beiträge zur H-H Kopplungskonstante, Erklärung entfernter H-H Kopplungen in ungesättigten Verbindungen

Wie schon oben erwähnt, treten in ungesättigten Verbindungen oft sehr grosse Kopplungskonstanten über 4 oder 5 Bindungen auf. Diese

Kopplungen werden durch die Theorie von Karplus, Formel (12) richtig wiedergegeben. Karplus verwendete Protonen-Hyperfeinstrukturkonstanten a_H von -65.10^6 Hz für $H-\dot{C}$ (SP^2), -95.10^6 Hz für $H-\dot{C}$ (SP) und $+150.\cos^2 \Phi.10^6$ Hz für $H-C-\dot{C}$, wobei Φ der Winkel zwischen der $H-C-\dot{C}$ Ebene und der Achse der Eigenfunktionen ist. Für $\Delta\pi$ (T), die mittlere Anregungsenergie der π Elektronentriplettzustände setzte er 6 eV im Fall äthylenartiger und 8 eV im Fall acetylenartiger Verbindungen ein. In Tabelle 4 werden seine Ergebnisse angeführt und mit den experimentellen Werten verglichen.

TABELLE 4

Beiträge zu den Protonenkopplungskonstanten nach Karplus [44]

Molekültyp	$J_{HH'}$ (π) (theor.)	$J_{HH'}$ (exp.)
$H-C=C-H$	+1,5	5—11 (cis) 10—18 (trans)
$H-C\equiv C-H$	+4,6	9,1
$H-C=C-C-H$	—1,7	—1,4 — —1,8
$H-C\equiv C-C-H$	—3,7	—2,1 — —2,9
$H-C=C=C-H$	—6,7	6,1 — 7 Vorz. unbek.
$H-C-C=C-C-H$	+2,0	1,2 — 1,5 Vorz. unbek.
$H-C-C\equiv C-C-H$	+2,9	2,9 Vorz. unbek.
$H-C=C=C=C-H$	+7,8	—

Von Mc Connell [57, 58], wurden ähnliche Berechnungen für Kopplungen in aromatischen Molekülen, worauf die Theorie von Karplus nicht anwendbar ist, durchgeführt.

d) Die Abhängigkeit der Kopplungskonstanten vom Substituenten

Durch die obigen Berechnungen wird zwar ungefähr die Grösse der Kopplungskonstanten, ihre Winkelabhängigkeit und die Abhängigkeit der Kopplungskonstanten vom Hybridisierungszustand der C Atome richtig

wiedergegeben, aber es gibt, wie die experimentellen Werte zeigen, sehr starke Unterschiede der Kopplungskonstanten von Molekül zu Molekül.

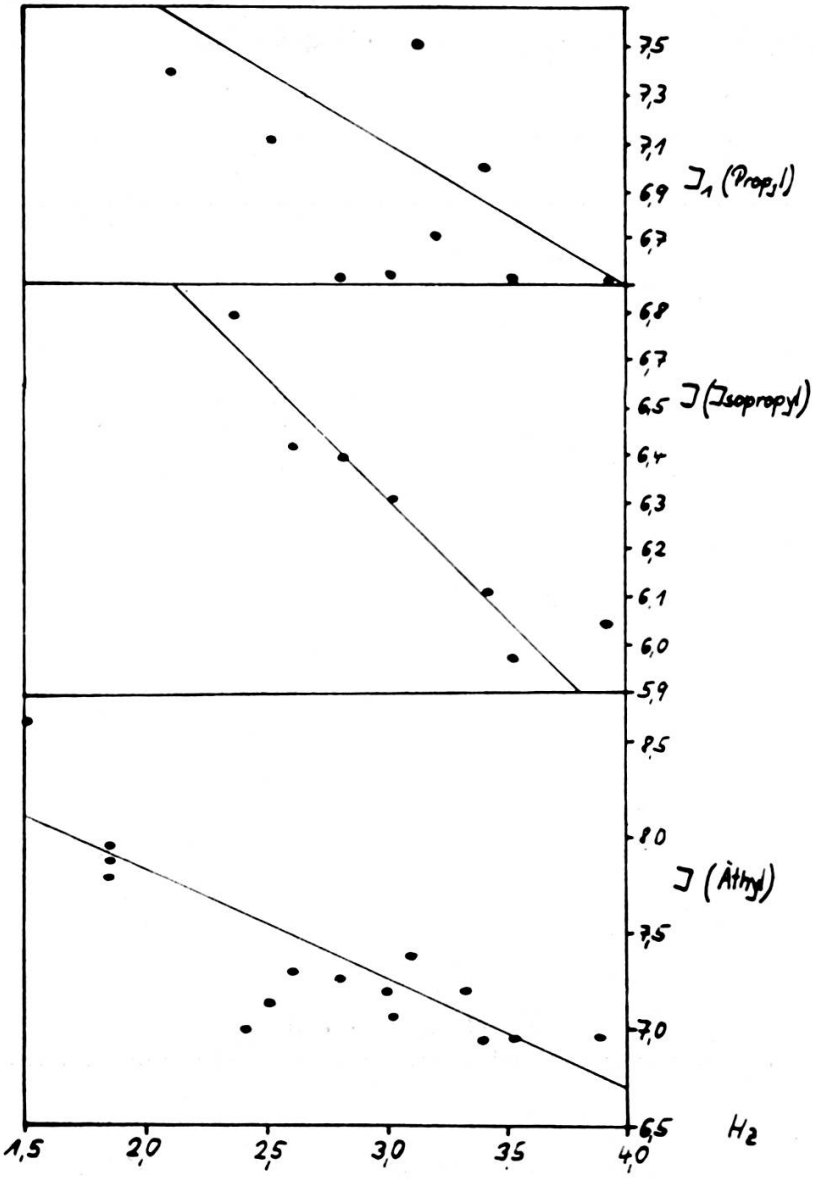


Abb. 1.
Äthyl, Isopropyl und Propylkopplungskonstanten über der Elektronegativität

Die J_{cis} und J_{trans} Kopplungskonstanten der Vinylgruppe schwanken je etwa um 10 Hz. die Äthyl-, Isopropyl- und Propylkopplungen um nahezu 2 Hz. Wie können diese Unterschiede erklärt werden ? Einen Grund zeigen die von Ranft [83] in Abhängigkeit vom Koeffizienten I c berechneten

Kopplungskonstanten in Tabelle 2. Wenn das C Atom der C — H Bindung elektronegativer wird, d. h. wenn der Koeffizient der Ionenterme I c grösser wird, verringert sich die Kopplungskonstante nach diesen Rechnungen. Der berechnete Betrag gibt dabei noch nicht einmal den gesamten Einfluss der Veränderung der Elektronegativität des C Atoms wieder.

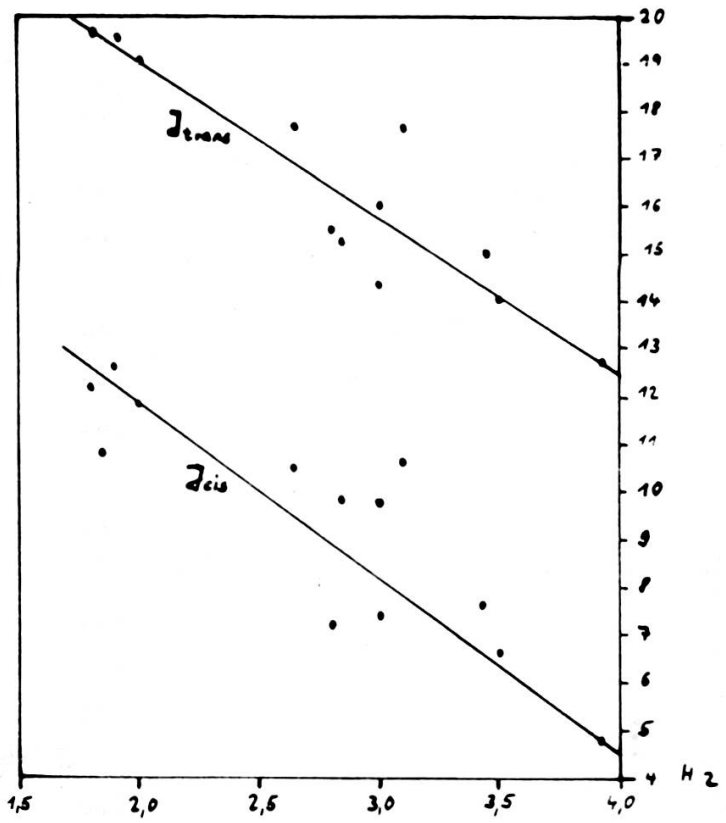


Abb. 2.
Elektronegativität X
Vinylkopplungskonstanten über der Elektronegativität

Eine derartige Änderung ändert gleichzeitig die Bindungswinkel und Abstände, wir haben aber die Bindungsfunktionen ohne Änderungen der Abstände und Winkel verwendet. Durch diese weiteren Einflüsse wird sich die Kopplungskonstante weiter verändern. Die Veränderung der Elektronegativität des C Atoms kommt durch die induktiven Einflüsse der Substituenten im Molekül zustande. Wenn ein elektronegativer Substitut ins Molekül kommt, dann vergrössert sich durch den induktiven Effekt die Elektronegativität des C Atoms. Die Folge ist wie wir gesehen haben, Anderung der Polarität der C — H Bindung und Verkleinerung der

Kopplungskonstanten. Diese Verkleinerung der Kopplungskonstanten mit Vergrösserung der Elektronegativität wird auch experimentell beobachtet. Siehe dazu Bild 1, in dem die Äthyl-Isopropyl und Propylkopplungskonstanten und Bild 2, in dem die Vinyl cis und trans Kopplungskonstanten über der Elektronegativität der Substituenten aufgetragen sind. Es ist allerdings schwer, eine wirklich geeignete Elektronegativitätsskala auszuwählen. Wir haben dafür die effektiven Elektronegativitäten von Wilmshurst [97] und die besten Werte von Pritchard und Skinner [77] gewählt. Selbst bei Berücksichtigung der Fehler der Kopplungskonstanten und der Unsicherheit der Elektronegativitäten scheint dies keine glatte Kurve zu geben. Die vollständige Erklärung aller Unterschiede der Kopplungskonstanten durch diesen Effekt ist auch nicht zu erwarten. Es wird aber zumindest die Differenz der nach den bisherigen Kenntnissen theoretisch zu erwartenden Werte mit den experimentellen Kopplungskonstanten geringer. Die Abhängigkeit der experimentellen Kopplungskonstanten von der Elektronegativität wurde auch schon von Glick und Bothner By [29] und von Banwell und Sheppard [10] festgestellt. Glick und Bothner By gaben für die Äthyl-und Isopropylkopplungen folgende empirische Formeln an

$$J_{CH_2-CH_3}\,(\text{Äthyl}) = 8{,}4 - 0{,}4\ X \tag{15}$$

$$J_{CH_3-CH}\,(\text{Isopropyl}) = 8{,}0 - 0{,}55\ X \tag{16}$$

Ranft [83] fand, vergleiche Bild 1 und 2

$$J_{CH_2-CH_3}\,(\text{Äthyl}) = 8{,}9 - 0{,}55\ X = 7{,}8 - 0{,}55\ (x - 2) \tag{17}$$

$$J_{CH_2-CH_2}\,(\text{Propyl}) = 8{,}9 - 0{,}6\ X = 7{,}7 - 0{,}60\ (x - 2) \tag{18}$$

$$J_{\text{trans}}\,(\text{Vinyl}) = 25{,}5 - 3{,}25\ X = 19 - 3{,}25\ (x - 2) \tag{19}$$

$$J_{\text{cis}}\,(\text{Vinyl}) = 19{,}3 - 3{,}7\ X = 11{,}9 - 3{,}7\ (x - 2) \tag{20}$$

Nimmt man an, dass die $J_{HH'}$ in Tabelle 2 noch generell mit einem Faktor 1,5 multipliziert werden müssen, um die richtige Grösse der Kopplungskonstanten zu bekommen, dann erhält man die folgende Abhängigkeit von I c [83]

$$J\,(\text{Äthyl}) = 6{,}59 - 4{,}2\ \text{I}\ c \tag{21}$$

$$J_{\text{trans}}\,(\text{Vinyl}) = 18{,}3 - 13{,}5\ \text{I}\ c \tag{22}$$

$$J_{\text{cis}}\,(\text{Vinyl}) = 13 - 10{,}5\ \text{I}\ c \tag{23}$$

Aus (17) bis (20) einerseits und (21) bis (23) andererseits ist ersichtlich, dass tatsächlich eine Beziehung zwischen $(x - 2)$, angenähert der Differenz der Elektronegativitäten des Substituenten und des H Atoms, und $\mathrm{I}\,c$ existiert.

$$\mathrm{I}\,c \approx 0{,}3\,(x - 2) \tag{24}$$

Diese Zusammenhänge müssen offenbar noch genauer untersucht werden. Es verbleiben aber immer noch weitere unerklärte Effekte, die entweder mit den anderen Termen der Kopplungskonstante erklärt werden müssen oder die eben einfach eine viel genauere Kenntnis der Elektronenverteilung in den Molekülen verlangen.

4. $H - C^{13}$ Kopplungskonstanten in Kohlenwasserstoffen

Weitere wichtige Aufschlüsse über die molekulare Elektronenverteilung kann man durch die $H - C^{13}$ Kopplungskonstanten in Kohlenwasserstoffen erwarten. Dieses Gebiet ist erst in den letzten Jahren aktuell geworden, seit es die Spektrometer zulassen, die schwachen C^{13} Satelliten in den Protonenresonanzspektren zu erfassen. Das stellt Anforderungen an das Signal-Rauschverhältnis, denn der natürliche Gehalt an C^{13} ist nur ungefähr 1,1%. Muller und Pritchard [65, 66] waren die ersten, die auf die grosse Bedeutung der $C^{13} - H$ Kopplungskonstanten aufmerksam machten.

a) $C^{13} - H$ Kopplungen über eine Bindung

Bis zum vorigen Jahr kannte man nur die direkten Kopplungen. Diese wurden deshalb bisher auch am gründlichsten untersucht. In Tabelle 5 geben wir einige gemessene direkte $H - C^{13}$ Kopplungskonstanten an. Weitere Werte sind bei Muller und Pritchard [65, 66], Ranft [80], Sheppard und Turner [87] und Mortimer [64] zu finden.

Diese Kopplungskonstanten sind aus dem Abstand der C^{13} Satelliten in den Protonenresonanzspektren gemessen worden, diese Messung ist genauer als aus den C^{13} Spektren, in denen durch die besondere Abtastmethode ziemlich breite Resonanzlinien auftreten. Von Lauterbur [53, 54, 55] wurden aus den C^{13} Resonanzspektren weitere Kopplungskonstanten bestimmt. Muller und Pritchard [65] stellten fest, dass die direkten HC^{13} Kopplungskonstanten in Kohlenwasserstoffen dem Anteil der C^{25} Eigenfunktionen in den Bindungsfunktionen direkt proportional sind, also

insbesondere ganz charakteristisch von der Hybridisierung des C Atoms abhängig sind.

TABELLE 5

Direkte C^{13} — H Kopplungskonstanten

Molekül	$^{J}HC^{13}$	Molekül	$^{J}HC^{13}$
CH_4	125	$CH_3 - C \equiv C^{13} - H$	248
$C(CH_3)_4$	124	$C_6H_5 - C \equiv C^{13} - H$	251
C_2H_6	126	$CH_3 - F$	249
C_6H_{12}	123	CH_3Cl	150
C_6H_6	159	CH_3Br	152
Cyclopropan	161		

Mit Hilfe einer MO Bindungseigenfunktion

$$\Psi = a(1s_H) + b(2s_C) + c(2p\sigma_C) \tag{25}$$

erhielten sie aus dem Kontaktterm

$$J_{C^{13}-H} = J_0 a^2 b^2 \tag{26}$$

Dabei ist J_0 eine von ihnen empirisch aus der CH_4 (SP^3) Kopplungskonstanten bestimmte Grösse. Es ergibt sich $J_0 = 2000$. Daraus erhält man für SP^2 Hybridizierung 16 Hz und für SP 250 Hz in guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Von Ranft [80] wurde die HC^{13} Kopplungskonstante von CH_4 mit Hilfe einer VB Eigenfunktion berechnet. Karplus und Grant [47] berechneten diese Konstante in Abhängigkeit von der Polarität der CH Bindungen. Sie schätzten weiterhin für Methan die Terme J_1 und J_2 ab. In Tabelle 6 sind die Ergebnisse dieser Berechnungen zusammengefasst. Durch alle diese Rechnungen wird bestätigt, dass die HC Kopplungskonstante hauptsächlich vom S Charakter der Kohlenstoffbindungsfunktion abhängt.

Ähnliche Abhängigkeiten findet man auch bei den $N - H$ und $B - H$ Kopplungen.

Aus der Beziehung der $H - C$ Kopplungskonstanten zum s Charakter der C Bindungsfunktion folgt, dass die $H - C$ Kopplungskonstante ein Mass für die $H - C$ Bindungslänge sein muss, denn man nimmt an, dass die $H - C$ Bindungslänge ebenfalls vom s Charakter der C Bindungsfunktion abhängt. Diese Beziehung kann auch im Rahmen der Genauigkeit der gemessenen $C - H$ Abstände bestätigt werden. Muller und Pritchard geben die Formel an

$$r(C-H) = 1{,}1597 - 4{,}17 \,.\, 10^{-4} J_{C-H} \qquad (27)$$

Wahrscheinlich ist die Genauigkeit dieser Methode durchaus so gut, wie die der anderen Methoden zur Bestimmung der $C - H$ Abstände.

TABELLE 6

Vergleich berechneter und gemessener direkter $C - H$ Kopplungskonstanten

Arbeit	Molekül	J_{HC} (theor.)	I_c^2	J_{HC} (exp.)	Bemerkung
[65]	SP^2	167	—	160	halbempirisch
	SP	250	—	250	
[80]	CH_4	131	—	125	VB
[47]	CH_4	181	0	125	VB mit Ionentermen
		147	0,05		
		134	0,1		
		117	0,2		
		$J_1 = 2\,J_2 = 8$	—		
	C_2H_4	156	0,14	157	

Die $C - H$ Kopplungskonstante wird ebenfalls in charakteristischer Weise durch die Substituenten am C Atom beeinflusst. Z. B. liegen die Kopplungskonstanten von CH_3 Gruppen zwischen 122 und 152 Hz. Es besteht aber seltsamerweise keine einfache Abhängigkeit von der Elektronegativität. Dies ist aus den Kopplungskonstanten der Reihe CH_3F,

CH_3Cl, CH_3Br und CH_3I zu sehen, die mit 149, 150, 152 und 151 Hz sehr eng beieinander liegen. Muller und Pritchard [66] stellten fest, dass der Bindungsabstand $C - X$ des Substituenten ebenfalls von Einfluss ist. Sie gaben die empirische Formel an

$$J_{HC} = 22{,}6\,E_x + 40{,}1\,r(C-X) + 5{,}5 \tag{28}$$

Ranft [80] veröffentlichte eine andere Formel

$$J_{HC} = 64 + \frac{r(C-X)\,.\,E_x}{0{,}065} \tag{29}$$

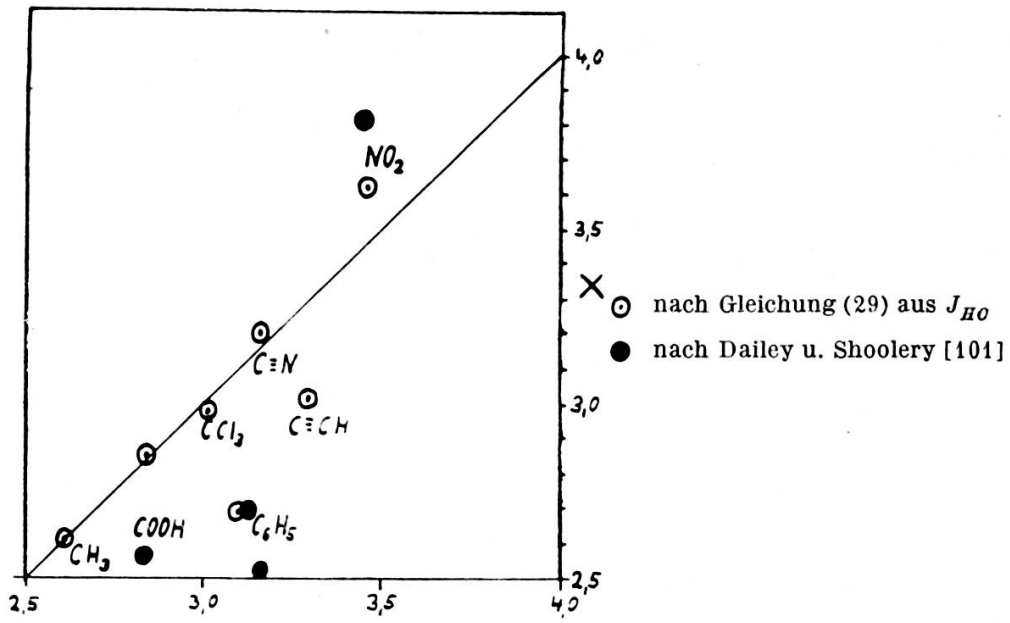


Abb. 3.
X_{eff} nach Wilmshurst
X_{eff} nach Gleichung (29) aus J_{HC} und nach Dailey und Shoolery über X_{eff} von Wilmshurst [97]

Mit Hilfe dieser Formeln lassen sich aus den gemessenen Kopplungskonstanten effektive Elektronegativitäten von Molekülgruppen bestimmen, die im Gegensatz zu den aus den chemischen Verschiebungen bestimmten effektiven Elektronegativitäten [101] oftmals nahe bei den von Wilmshurst [97] mit anderen Methoden bestimmten effektiven Elektronegativitäten liegen. In Bild 3 wird dies an einigen Beispielen gezeigt. Theoretisch besteht keine Klarheit über das Zustandekommen dieser Abhängigkeiten.

Es sei noch erwähnt, dass Bernheim und Das [11] mit Hilfe eines Variationsverfahrens eine Beziehung zwischen der $J_{C\,13-H}$ Kopplungskonstante

in Benzol (159 Hz) und der Protonenhyperfeinstrukturkonstanten in aromatischen Radikalen herleitete.

$$Q(H^1) = -64{,}07 \,.\, G \,.\, J(C^{13} - H)\, MHz \tag{30}$$

Dabei ist G ein Austauschintegral.

b) C^{13} — H Kopplungskonstanten über mehrere Bindungen

Siehe dazu den Vortrag von Ranft [82]. Bisher wurden weitreichende C^{13} — H Kopplungskonstanten nur von Karabatsos [48] und Shoolery, Johnson und Anderson [90] gemessen. In beiden Fällen geschah die Messung mit C^{13} angereicherten Substanzen aus den Protonenresonanzspektren. Die C^{13} — C — H Kopplungen lagen nach Karabatsos im Gebiet von 4, 1 ... 5,6 Hz, die C^{13} — C — C — H Kopplungen um 5 Hz, dabei scheinen die letzteren etwas grösser als die Kopplungen über 2 Bindungen zu sein. Theoretische Berechnungen wurden von Ranft [82, 83] durchgeführt. Für Kopplungen über 2 und 3 Bindungen in gesättigten Kohlenwasserstoffen ergab sich gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten.

c) Weitreichende Kopplungskonstanten zwischen H und Metallen mit $I = \frac{1}{2}$ in metallorganischen Molekülen

Zwischen den Protonen und Metallisotopen mit Spin $\frac{1}{2}$ wurden zum Teil sehr grosse Kopplungskonstanten gemessen. In Tabelle 7 sind einige derartige Kopplungskonstanten angeführt. Besonders augenfällig ist die Tatsache, dass bei Metalläthylverbindungen die CH_3-Metallkopplung grösser als die CH_2-Metallkopplung ist. Dessy, Flautt, Jaffé und Reynolds [22] nehmen als Erklärung für diese Tatsache Hyperkonjugationseffekte an, unternehmen aber nicht den Versuch einer wirklichen Erklärung. Wie aus Rechnungen von Klose [102] hervorzugehen scheint, genügt zur Erklärung dieser Kopplungen der Kontaktterm nicht mehr.

d) Verwendung von C^{13} — H bzw. Metall — H Kopplungen zur leichteren Zuordnung der Spektren bzw. zur Messung von sonst unbeobachtbaren H — H Kopplungen

Als Beispiel für die vorhandenen Möglichkeiten sei auf die Arbeiten von Sheppard und Turner [87, 8], Mortimer [64], Narasimhan und Rogers [70] und Klose [50] verwiesen. Sheppard und Turner [88] analysierten z. B. das Spektrum von Propan mit Hilfe der C^{13} Satelliten der CH_3 Gruppen, aus denen die $CH_3 - CH_2$ Kopplungskonstante entnommen werden kann. Ähnlich wurden die Metallkopplungsseitenbänder der Metalläthylverbindungen von Narasimhan und Rogers [70] und Klose [50] verwendet. Bei anderen Molekülen [87, 64] der Art $CH_2 - C^{13} H_2 - X$ werden die Protonen der beiden CH_2 Gruppen erst durch die Kopplung der Protonen der einen

TABELLE 7

H-Metall-Kopplungskonstanten in Metallmethyl und -äthyl Verbindungen

Isotop	J_{CH_3} (Methyl)	J_{CH_2} (Äthyl)	J_{CH_3} (Äthyl)	Arbeit
Hg^{199}	102	91	120	[22]
Hg^{199}		$\pm$ 87,6	$\mp$ 115,2	[70] [71]
Sn^{119}	54,2	51,9	69,6	[50]
Sn^{117}	51,9	49,6	66,5	[50]
Pb^{207}		42	124	[9]
Cd^{113}		51,2	59,3	[50]
Cd^{111}	50,2	49,4	57,2	[50]
Se^{77}	11,2			[50]
Te^{123}	20,7			[50]

CH_2 Gruppe mit dem C^{13} Kern nicht äquivalent. Aus den Aufspaltungen der C^{13} Satelliten lässt sich die $CH_2 - CH_2$ Protonenkopplungskonstante berechnen.

5. Abschliessende Bemerkungen

Es soll noch kurz auf einige weitere Aufgaben hingewiesen werden, die sich aus dem Dargelegten ergeben.

1) Noch bessere Erklärung der Abhängigkeit der verschiedenen $H - H$ und $C^{13} - H$ Kopplungskonstanten vom Substituenten.

2) Messung der relativen Vorzeichen der entfernten $C^{13} - H$ Kopplungen.

3) Abschätzung der Beiträge der anderen Terme zu den $H - C^{13}$ Kopplungen.

4) Messung der Kopplungen von C^{13} untereinander.

Diese Aufgaben lassen sich zum Teil wahrscheinlich nur mit Hilfe C^{13} angereicherter Verbindungen lösen.

Weiterhin soll darauf hingewiesen werden, dass durch die Abhängigkeiten der Kopplungskonstanten von den verschiedensten molekularen Parametern viele Möglichkeiten zur analytischen Anwendung oder zur Bestimmung von Molekülstrukturen entstehen. Durch eine bessere theoretische Untersuchung dieser Beziehungen werden derartige Arbeiten in Zukunft noch wesentlich erleichtert werden.

Ich danke Herrn Prof. Dr. A. Lösche für die Anregung zu dieser Arbeit, sein ständiges Interesse und seine helfenden Hinweise während der Fertigstellung der Arbeit.

LITERATUR

1. Aihara, E., *J. Chem. Phys.*, *26*, 1347, 1957.
2. Alberty, R. A., P. Bender, *J. Am. Chem. Soc.*, *81*, 542, 1959.
3. Abraham, R. J., J. A. Pople, *Mol. Phys.*, *3*, 609, 1960.
4. —— J. A. Pople, H. J. Bernstein, *Can. J. Chem.*, *36*, 1958.
5. Alexander, S., *J. Chem. Phys.*, *28*, 358, 1958.
6. —— *J. Chem. Phys.*, *32*, 1700, 1960.
7. —— *J. Chem. Phys.*, *34*, 106, 1961.
8. Anderson, W. A., *Phys. Rev.*, *102*, 151, 1956.
9. Baker, E. B., *J. Chem. Phys.*, *26*, 960, 1957.
10. Banwell, C. N., N. Sheppard, *Mol. Phys.*, *3*, 351, 1960.
11. Bernheim, R. A., T. P. Das, *J. Chem. Phys.*, *33*, 1813, 1960.
12. Bishop, E. O., R. E. Richards, *Mol. Phys.*, *3*, 114, 1960.
13. Bothner By, A. A., C. Naar-Colin, *J. Am. Chem. Soc.*, *83*, 231, 1961.
14. Brügel, W., T. H. Ankel, F. Krückeberg, *Z. Elektrochem.*, *64*, 1121, 1960.
15. Burke, J. J., P. C. Lauterbur, *J. Am. Chem. Soc.*, *83*, 326, 1961.
16. Castellano, S., J. S. Waugh, *J. Chem. Phys.*, *34*, 295, 1961.
17. Cavanaugh, J. R., B. P. Dailey, *J. Chem. Phys.*, *34*, 1094, 1961.
18. Cohen, A. D., N. Sheppard, *Proc. Roy. Soc.*, *A 252*, 488, 1959.
19. Caulson, C. A., *Trans. Far. Soc.*, *28*, 877, 1932.
20. Das, T. P., R. Bersohn, *Phys. Rev.*, *115*, 897, 1959.
21. Davis, D. R., R. P. Lutz, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.*, *83*, 246, 1961.
22. Dessy, R. E., T. J. Flautt, H. H. Jaffé, G. F. Reynolds, *J. Chem. Phys.*, *30*, 1422, 1959.

23. Dreeskamp, H., E. Sackmann, *Z. Phys. Chem. (Frankfurter Ausg.)*, *27*, 136, 1961.
24. Ebsworth, E. A. V., J. J. Turner, Europäischer Kongress über Molekülspektroskopie, 1961, Amsterdam.
25. Eyring, Frost, Turkevich, *J. Chem. Phys.*, *1*, 777, 1933.
26. Fermi, E., *Z. f. Phys.*, *60*, 320, 1930.
27. Fessenden, R. W., J. S. Waugh, *J. Chem. Phys.*, *30*, 944, 1959.
28. —— J. S. Waugh, *J. Chem. Phys.*, *31*, 996, 1959.
29. Glick, R. E., A. A. Bothner By, *J. Chem. Phys.*, *25*, 362, 1956.
30. Gutowsky, H. S., C. H. Holm, A. Saika, G. A. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, *79*, 4596, 1957.
31. —— M. Karplus, D. M. Grant, *J. Chem. Phys.*, *31*, 1278, 1959.
32. Hatton, J. V., R. E. Richards, *Trans. Far. Soc.*, *56*, 315, 1960.
33. Hecht, H. G., D. M. Grant, H. Eyring, *Mol. Phys.*, *3*, 577, 1960.
34. Heel, H., W. Zeil, *Z. Elektrochem.*, *64*, 962, 1960.
35. Hiroike, E., *J. Phys. Soc. Jap.*, *15*, 270, 1960.
36. Holm, C. H., *J. Chem. Phys.*, *26*, 707, 1957.
37. Ishiguro, E., *Phys. Rev.*, *111*, 203, 1958.
38. Jackman, L. M., R. H. Wiley, *J. Chem. Soc.*, 2881, 1960.
39. Jardetzky, C. D., *J. Am. Chem. Soc.*, *82*, 229, 1960.
40. Karplus, M., *Rev. Mod. Phys.*, *32*, 455, 1960.
41. —— *J. Am. Chem. Soc.*, *82*, 4431, 1960.
42. —— *J. Chem. Phys.*, *30*, 11, 1959.
43. —— *J. Chem. Phys.*, *33*, 941, 1960.
44. —— *J. Chem. Phys.*, *33*, 1842, 1960.
45. —— D. H. Anderson, *J. Chem. Phys.*, *30*, 6, 1959.
46. —— D. H. Anderson, T. C. Farrar, H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.*, *27*, 597, 1957.
47. —— D. M. Grant, *Proc. Natl. Ac. Sci.*, *45*, 1269, 1959.
48. Karabatsos, G. J., *J. Am. Chem. Soc.*, *83*, 1230, 1961.
49. Kivilson, D., M. G. Kivilson, *J. Mol. Spectr.*, *2*, 518, 1958.
50. Klose, G., *C. R. 9*, Coll. Amp. 1960.
51. Kowalewski, V. J., D. G. de Kowalewski, *J. Chem. Phys.*, *33*, 1794, 1960.
52. Krevoy, M. M., H. B. Charman, D. R. Vinard, *J. Am. Chem. Soc.*, *83*, 1978, 1961.
53. Lauterbur, P. C., *J. Chem. Phys.*, *26*, 217, 1957.
54. —— *J. Am. Chem. Soc.*, *83*, 1838, 1961.
55. —— *J. Am. Chem. Soc.*, *83*, 1846, 1961.
56. Mc Connell, H. M., *J. Chem. Phys.*, *24*, 460, 1956.
57. —— *J. Mol. Spectr.*, *1*, 11, 1957.
58. —— *J. Chem. Phys.*, *30*, 126, 1959.
59. —— A. D. Mc Lean, C. A. Reilly, *J. Chem. Phys.*, *23*, 1152, 1955.
60. Mc Garney, B. R., G. Slomp Jr., *J. Chem. Phys.*, *30*, 1586, 1959.
61. Mc Lachlan, A. D., *J. Chem. Phys.*, *32*, 1263, 1960.
62. Mortimer, F. S., *J. Mol. Spectr.*, *3*, 335, 1959.
63. —— *J. Mol. Spectr.*, *3*, 528, 1959.
64. —— *J. Mol. Spectr.*, *5*, 199, 1960.
65. Muller, N., D. E. Prichard, *J. Chem. Phys.*, *31*, 768, 1959.
66. —— D. E. Prichard, *J. Chem. Phys.*, *31*, 1471, 1959.
67. Musher, J. I., *Spectrochim. Acta 16*, 835, 1960.

68. —— *J. Chem. Phys.*, *34*, 594, 1961.
69. NARASIMHAN, P. T., M. T. ROGERS, *J. Chem. Phys.*, *31*, 1428, 1959.
70. —— M. T. ROGERS, *J. Chem. Phys.*, *31*, 1430, 1959.
71. —— M. T. ROGERS, *J. Am. Chem. Soc.*, *82*, 34, 1960.
72. —— M. T. ROGERS, *J. Chem. Phys.*, *33*, 727, 1960.
73. —— M. T. ROGERS, *J. Am. Chem. Soc.*, *82*, 5983, 1960.
74. POPLE, J. A., *Mol. Phys.*, *1*, 216, 1958.
75. —— T. SCHAEFER, *Mol. Phys.*, *3*, 547, 1960.
76. POWELL, D. B., N. SHEPPARD, *J. Chem. Soc.*, 2519, 1960.
77. PRITCHARD, H. O., H. A. SKINNER, *Chem. Rev.*, *55*, 745, 1955.
78. RAMSEY, N. F., *Phys. Rev.*, *91*, 303, 1953.
79. —— E. M. PURCELL, *Phys. Rev.*, *85*, 143, 1952.
80. RANFT, J., Hochfrequenzspektroskopie, Tagungsbericht von der Tagung 1960, Leipzig, 18-23, Akademie Verlag Berlin, 1961.
81. —— *Fortsch. Phys.*, *9*, 149, 1961.
82. —— 10e Coll. Ampère, Leipzig 1961, Vortrag 330.
83. —— *Ann. Phys. 8*, 322, 1961 und im Druck.
84. REILLY, C. A., J. D. SWALEN, *J. Chem. Phys.*, *32*, 1378, 1960.
85. SAUNDERS, M., J. PLOSTNIEKS, P. S. WHARTON, H. H. WASSERMAN, *J. Chem. Phys.*, *32*, 317, 1960.
86. SCHUG, J. C., P. E. MC MAHON, H. S. GUTOWSKY, *J. Chem. Phys.*, *33*, 843, 1960.
87. SHEPPARD, N., J. J. TURNER, *Proc. Roy. Soc.*, *A 252*, 500, 1959.
88. —— J. J. TURNER, *Mol. Phys.*, *168*, 1960.
89. SHOOLERY, J. N., *J. Chem. Phys.*, *31*, 1427, 1959.
90. —— L. F. JOHNSON, W. A. ANDERSON, *J. Mol. Spectrosc.*, 110, 1960.
91. STEPHEN, M. J., *Proc. Roy. Soc.*, *A 234*, 277, 1957.
92. WAUGH, J. S., F. W. DOBBS, *J. Chem. Phys.*, *31*, 1235, 1959.
93. WHIPPLE, E. B., J. A. GOLDSTEIN, L. MANDELL, *J. Am. Chem. Soc.*, *82*, 3010, 1960.
94. WHITMAN, D. R., L. ONSAGER, M. SAUNDERS, H. T. DUBB, *J. Chem. Phys.*, *32*, 76, 1960.
96. WILLIAMS, G. A., H. S. GUTOWSKY, *J. Chem. Phys.*, *30*, 717, 1959.
97. WILMSHURST, J. K., *J. Chem. Phys.*, *27*, 1129, 1959.
98. MC WEENY, R., Y. MIZUNO, *Proc. Roy. Soc.*, *A 259*, 554, 1961.
99. WIMETT, T. F., *Phys. Rev.*, *91*, 476, 1953.
100. LEMIEUX, R., R. K. KULLNIG, H. J. BERNSTEIN, W. G. SCHNEIDER, *J. Am. Chem. Soc.*, *79*, 1005, 1957.
101. DAILEY, B. P., J. N. SHOOLERY, *J. Am. Chem. Soc.*, *77*, 3977, 1955.
102. KLOSE, G., 10e Coll. Ampère, Leipzig 1961, Vortrag 328.