

62. Deuteronen-Kernresonanzspektroskopie

von P. Diehl und Th. Leipert

(11. I. 64)

1. Einführung. – Sowohl die beiden stabilen Wasserstoffisotope Proton und Deuteron als auch das radioaktive Triton besitzen magnetische Momente [1]¹⁾. Im Gegensatz zur Protonen-Kernresonanzspektroskopie, welche die grösste Verbreitung gefunden hat, sind bis jetzt keinerlei Arbeiten über hochaufgelöste Deuteronen-Kernresonanzspektroskopie und nur eine einzige über Tritonenspektroskopie [2] veröffentlicht worden. Der Grund dafür ist im Fall der Deuteronen in ihrer geringen relativen Häufigkeit von 0,0156 % zu suchen. Deuteronenresonanzlinien sind ohne Anreicherung äusserst schwach. Dazu kommt die prinzipielle Frage, ob die Deuteronenspektroskopie im Vergleich zur Protonenspektroskopie überhaupt grundsätzlich neue Informationen liefert.

Die vorliegende Arbeit will diese Frage beantworten und gleichzeitig die Anwendungsmöglichkeiten sowie die Grenzen der Deuteronen-Kernresonanzspektroskopie aufzeigen.

2. Messtechnik. – Unsere Messungen wurden an einem VARIAN-Spektrometer Modell V-4300 durchgeführt. Bei einem Magnetfeld von etwa $11,7 \cdot 10^3$ Gauss beträgt die LARMOR-Frequenz 7,65 MHz. Die Veränderung des Magnetfeldes für das Registrieren der Signale wurde durch die Slow-Sweep-Einheit des Spektrometers vorgenommen.

Aus der natürlichen Häufigkeit der Deuteronen von $1,56 \cdot 10^{-4}$ und der relativen Empfindlichkeit für gleiche Anzahl Kerne bei gleichem Feld von $9,64 \cdot 10^{-3}$ (Protonen = 1) lässt sich eine relative Empfindlichkeit der D-Spektroskopie von $1,5 \cdot 10^{-6}$ herleiten. Vergleicht man diese Zahl mit der entsprechenden Grösse für das Isotop ¹⁷O ($1,1 \cdot 10^{-5}$) und berücksichtigt man die experimentelle Erfahrung, dass bei natürlicher Häufigkeit die ¹⁷O-Spektroskopie auf Molekeln mit einem Molekulargewicht kleiner als 200 beschränkt ist [3], so sieht man, dass die D-Spektroskopie unter gleichen Bedingungen auf Verbindungen mit einem Molekulargewicht von ungefähr 20 für jedes chemisch äquivalente Deuteron begrenzt ist. Eine Anwendung in der organischen Chemie kommt somit bei natürlicher Häufigkeit nicht in Frage. Für voll deuterierte Proben kann andererseits eine Empfindlichkeit der D-Spektroskopie festgestellt werden, die derjenigen der H-Spektroskopie angenähert gleich kommt. Der oben erwähnte Faktor von $9,64 \cdot 10^{-3}$ wird nämlich durch das im Vergleich zur H-Spektroskopie vergrösserte aktive Probenvolumen kompensiert. Dieses beträgt bei einer Frequenz von 7,65 MHz 1 bis 5 ml.

Fig. 1 zeigt zur Illustration der Empfindlichkeit der Methode Deuteronensignale von 0,1 % D₂O in H₂O, natürliche Häufigkeit D in Aceton sowie das Signal einer auf 100 At-% D angereicherten Methylgruppe von 15 mg einer Substanz des Molekulargewichts 188.

¹⁾ Die Ziffern in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, Seite 557.

Sollen in der D-Spektroskopie die Effekte mit der gleichen Genauigkeit wie in der H-Spektroskopie (10^{-8}) gemessen werden, so hat das vergrösserte Probevolumen erschwerte Bedingungen bezüglich der Feldinhomogenität zur Folge. Diese muss bei

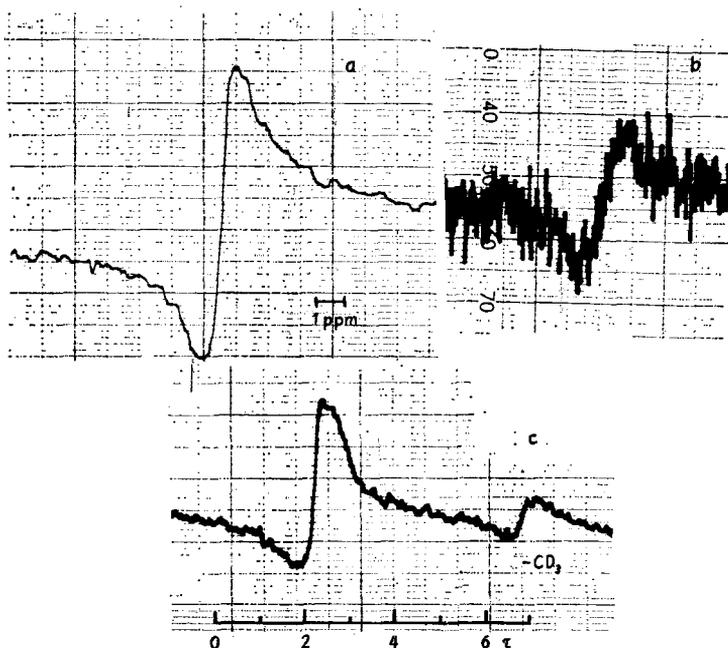
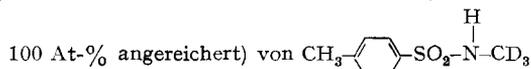


Fig. 1. D-Spektren (Dispersion, Gleichstrommodulation; 1 ppm/Minute)
a) 0,1% D₂O in H₂O; b) natürliche Häufigkeit D in Aceton; c) Signal der CD₃-Gruppe (auf



Substanzmenge: 15 mg; ext. Referenz: D-Benzol.

7,65 MHz Resonanzfrequenz über ein Volumen von ~ 1 ml weniger als 0,1 Hz betragen. Mit Hilfe von Strom-Feld-Korrekturspulen sowie einer Einrichtung zum Rotieren von Proben des Durchmessers 1 cm, beides Eigenkonstruktionen, ist es uns gelungen, Linienbreiten bis 0,3 Hz zu messen. Da es sich dabei offensichtlich um natürliche Linienbreiten handelt, ist uns die effektiv erreichte Grenze der Feldinhomogenität nicht bekannt.

Zur Messung chemischer Verschiebungen werden verschiedene voll deuterierte Flüssigkeiten als äussere Referenzen verwendet. Da die magnetischen Suszeptibilitäten der Referenzen und der zu messenden Substanzen in den meisten Fällen unbekannt sind, können bei Vergleich von D-Verschiebungsdifferenzen mit H-Verschiebungsdifferenzen Unterschiede der Grössenordnung $5 \cdot 10^{-8}$ entstehen.

Die Eichung der Skala chemischer Verschiebungen wird durch Modulation der Hochfrequenz vorgenommen. Die Frequenzabweichung der entstandenen Seitenbänder vom Zentralband wird durch direktes elektronisches Auszählen festgestellt.

3. Chemische Verschiebungen. – Da das Deuteron ein etwa dreimal kleineres magnetisches Moment und einen zweimal grösseren Spin als das Proton besitzt, ist sein gyromagnetisches Verhältnis γ ungefähr 6mal kleiner als dasjenige des Protons. Weil chemische Verschiebungen δ proportional zu γ und Spin-Spin-Kopplungen J zwischen gleichen Kernen proportional zu γ^2 sind, stellen wir in den Spektren von voll deuterierten Substanzen eine Reduktion des Verhältnisses J/δ um einen Faktor 6,51 fest. Dies bedeutet, dass solche Spektren gleich aussehen wie Protonenspektren derselben Substanzen bei einem Magnetfeld von 76000 Gauss bzw. einer Resonanzfrequenz von 325 MHz; allerdings ohne die damit im Fall der Protonen verbundene Erhöhung der Empfindlichkeit. Ausserdem ist ein derartiger Vergleich insofern nicht korrekt, als auch die natürlichen Linienbreiten der Deuteronen (siehe Abschnitt 5.1) eine Feldinhomogenität von 10^{-7} vortäuschen.

Als Beispiel der Vereinfachung der Spektren werden in Fig. 2 die Protonen- und Deuteronenspektren von Pyridin bzw. voll deuteriertem Pyridin verglichen. Die rund 30 Linien der 3-, 4- und 5-Protonen sind im D-Fall zu zwei Linien degeneriert. Bei

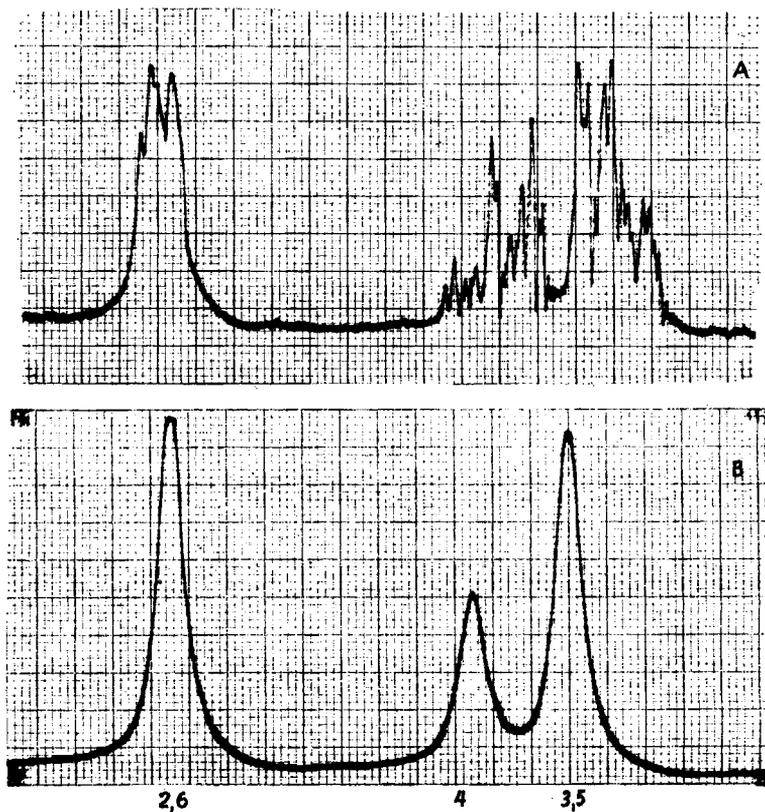


Fig. 2. Protonen- (A) und Deuteronen-Spektren (B) von Pyridin bzw. voll deuteriertem Pyridin

Resonanzfrequenz: Protonen: 56,4 MHz
Deuteronen: 7,65 MHz



$\delta_4 - \delta_2 = 1,16$ ppm
 $\delta_5 - \delta_4 = 0,37$ ppm

einer natürlichen D-Linienbreite von $\sim 0,8$ Hz sind die D-D-Kopplungen, deren grösste nur 0,18 Hz beträgt, nicht sichtbar.

Es stellt sich die Frage, ob in der D-Spektroskopie die Tabellen der chemischen Verschiebungen der H-Spektroskopie benützt werden dürfen. Die in Tabelle 1 zusammengestellten Verschiebungsdifferenzen deuten an, dass dies in der Tat erlaubt ist. Die beobachteten Abweichungen von maximal $6 \cdot 10^{-8}$ könnten z. B. durch die nicht berücksichtigten Suszeptibilitätsunterschiede zwischen den deuterierten und den normalen Substanzen bedingt sein. Weitere Differenzen sind einerseits durch Unterschiede in zwischenmolekularen Wechselwirkungen (siehe Abschnitt 6), andererseits durch Isotopieeffekte der chemischen Verschiebung möglich.

Tabelle 1. *Chemische Verschiebungen von Protonen und Deuteronen, gemessen in reinen Flüssigkeiten*
(Suszeptibilitätskorrekturen sind nicht berücksichtigt)

Chemische Verschiebung zwischen	H-Resonanz ppm	D-Resonanz ppm
Chloroform und Aceton	5,92	5,91
Wasser und Aceton	2,84	2,87
Benzol und Aceton	5,14	5,08
Benzol und Wasser	1,75	1,74
Chloroform und Wasser	2,56	2,61
Chloroform und Benzol	0,82	0,86

Die letzteren kommen dadurch zustande, dass die Substitution eines Protons durch das doppelt so schwere Deuteron Unterschiede in den Vibrationszuständen der Molekel zur Folge hat. Auf Grund eines einfachen elektrostatischen Modells [4] wie auch mit Hilfe der Quantentheorie [5] lassen sich Effekte der Grössenordnung 1 bis $5 \cdot 10^{-8}$ voraussagen. Dabei führt allgemein die Substitution durch das schwerere Isotop zu einer Verschiebung von Resonanzen der Nachbarkerne nach höherem Feld. In Tabelle 2 sind die von uns gemessenen Isotopieeffekte in der D-Resonanz zusammengestellt. Die beobachteten Isotopieeffekte in der chemischen Verschiebung von Deuteronen sind von der gleichen Grössenordnung wie diejenigen der Protonen. So z. B. verschiebt die Substitution eines bzw. zweier Protonen durch Deuteronen in Aceton die Protonenresonanz um $(+ 1,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-8}$ bzw. $(+ 3,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-8}$ [4]. Der grösste von uns beobachtete Unterschied trat bei der unterphosphorigen Säure auf, wo die Substitution $\text{PO}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{PO}_2\text{HD}$ eine Protonenverschiebung von nur $(+ 1,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-8}$, also ungefähr die Hälfte des D-Isotopieeffektes, hervorrief.

Tabelle 2. *Isotopieeffekte in den chemischen Verschiebungen von Deuteronen*

Molekel	Substitution oder Vergleich	Isotopieeffekt
Aceton	$\delta(-\text{CHD}_2) - \delta(-\text{CH}_2\text{D})$	$(+ 1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-8}$
	$\delta(-\text{CD}_3) - \delta(-\text{CH}_2\text{D})$	$(+ 2,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-8}$
Acetylaceton, Ketoform	$\delta(-\text{CD}_2-) - \delta(-\text{CHD}-)$	$(+ 2,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-8}$
Pyridin	$(\delta_4 - \delta_2)_\text{D} - (\delta_4 - \delta_2)_\text{H}$	$(+ 4,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-8}$
	$(\delta_5 - \delta_4)_\text{D} - (\delta_5 - \delta_4)_\text{H}$	$(- 0,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-8}$
Unterphosphorige Säure	$\delta(\text{PO}_2\text{D}_2) - \delta(\text{PO}_2\text{HD})$	$(+ 2,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-8}$

4. Spin-Spin-Kopplungen. – 4.1. *Kopplungen zwischen Deuteronen.* Bis jetzt ist es uns nicht gelungen, Kopplungen zwischen Deuteronen zu messen. Da allgemein die Kopplungswerte zwischen chemisch nicht äquivalenten Protonen kleiner als 20 Hz sind, erwarten wir auf Grund der erwähnten Abhängigkeit vom Quadrat des gyromagnetischen Verhältnisses maximale Werte von J_{DD} der Grösse 0,5 Hz. Diese sind aber wegen der natürlichen Linienbreiten der D-Resonanzen, die in den meisten Fällen mehr als 1 Hz betragen, nicht beobachtbar.

4.2. *Kopplungen zwischen Deuteronen und Protonen.* Bekanntlich sind Kopplungen zwischen chemisch äquivalenten Kernen des gleichen Isotops nicht messbar. Wird hingegen ein Proton durch ein Deuteron ersetzt, so lässt sich aus der Beziehung $J_{HH} = 6,5144 \cdot J_{HD}$ die gesuchte Grösse errechnen. Eine ausführliche Liste von Kopplungswerten, die mit Hilfe der Protonenresonanz gemessen wurden, findet sich in einer Arbeit von BERNSTEIN & SHEPPARD [6]. Werte von J_{HD} , die aus Deuteronenspektren erhalten werden, müssen selbstverständlich mit Protonenwerten übereinstimmen. Wir haben dies am Fall von Aceton geprüft, wo wir $J_{HD} = 2,18 \pm 0,03$ Hz im Vergleich zum Protonenwert $J_{HD} = 2,27 \pm 0,05$ Hz [7] fanden.

4.3. *Kopplungen zwischen D und ^{13}C .* Da das Isotop ^{13}C mit einer natürlichen Häufigkeit von $\sim 1\%$ auftritt, können in D-Spektren von voll deuterierten Substanzen Linien festgestellt werden, die durch eine Kopplung J_{CD} entstanden sind. In Tabelle 3 wird an einer Gegenüberstellung von J_{CD} und J_{CH} gezeigt, dass diese innerhalb der Messgenauigkeit proportional den gyromagnetischen Verhältnissen sind. Es können also hier keine Isotopieeffekte in Spin-Kopplungen festgestellt werden.

Tabelle 3. Vergleich der Kopplungen zwischen Deuteronen und ^{13}C mit Kopplungen zwischen Protonen und ^{13}C

Molekel	J_{CD} [Hz]	$(\gamma_H/\gamma_D) J_{CD}$ [Hz]	J_{CH} [Hz] [8]
Aceton	$19,48 \pm 0,05$	$126,9 \pm 0,3$	126 ± 1
Benzol	$24,22 \pm 0,10$	$157,8 \pm 0,7$	159 ± 1
Chloroform	$31,95 \pm 0,05$	$208,1 \pm 0,3$	209 ± 1

4.4. *Kopplungen zwischen D und ^{31}P .* Entsprechend den bekannten starken Kopplungen zwischen Protonen und ^{31}P beobachteten wir auch zwischen Deuteronen und Phosphor die grössten Kopplungswerte. Aus einer Messung an unterphosphoriger Säure lässt sich der Wert γ_D/γ_H mit der Genauigkeit von $10^4/100$ berechnen:

$$\gamma_D/\gamma_H = [J_{PD}/J_{PH}]_{H[HDPO_2]} = (110,5 \pm 0,5) \text{ Hz} / (718,5 \pm 1,0) \text{ Hz} = 0,1536 \pm 0,0008$$

Dieser Wert stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit Präzisionsmessungen ($\gamma_D/\gamma_H = 0,15350609 \pm 0,00000015$ [9]) überein.

An unterphosphoriger Säure lässt sich überdies ein Isotopieeffekt der Spinkopplung nachweisen. So finden wir

$$J_{PD}(PO_2D_2) - J_{PD}(PO_2HD) = -0,12 \pm 0,03 \text{ Hz}$$

Analog lässt sich ein Isotopieeffekt der gleichen Grössenordnung ($\sim 10^4/100$) in der Protonenresonanz feststellen:

$$J_{PH}(PO_2HD) - J_{PH}(PO_2H_2) = -0,54 \pm 0,07 \text{ Hz}$$

Die Kopplungskonstanten werden also allgemein durch Substitution schwererer Isotope in Nachbarkernen verkleinert.

5. Linienbreiten. – 5.1. *Natürliche Linienbreiten durch Quadrupolrelaxation.* Für Kerne, die ein elektrisches Quadrupolmoment besitzen, d.h. Kerne, deren Ladungsverteilung nicht kugelsymmetrisch ist, wird die Energie der Wechselwirkung zwischen dem Quadrupolmoment und dem elektrischen Feldgradienten am Ort des Kerns im allgemeinen wesentlich grösser sein als die Wechselwirkung des magnetischen Kernmomentes mit dem lokalen Magnetfeld. Als Folge davon ist die Wechselwirkung zwischen den elektrischen Quadrupolmomenten und dem durch die molekulare Bewegung der Flüssigkeit zeitlich rasch veränderlichen elektrischen Feldgradienten die hauptsächlichste Quelle der Relaxationserscheinungen und damit der Linienbreiten.

Aus der Theorie der Quadrupolrelaxation [10] folgt, unter gewissen in unserem Fall zutreffenden Bedingungen, für die Relaxationszeiten der Deuteronen:

$$1/T_2 = 1/T_1 \approx 3/8 \cdot [eQ/\hbar \cdot \partial^2 V / \partial z^2]^2 \tau_c \quad (\text{I})$$

Die Linienbreiten sind somit proportional dem Quadrat der Quadrupolkopplungskonstanten ($eQ/\hbar \cdot \partial^2 V / \partial z^2$) und der Korrelationszeit τ_c . Die letztere ist ein Mass für die Rotationsgeschwindigkeit der Molekeln und hängt nach der Beziehung

$$\tau_c = 4 \pi \eta a^3 / 3 k T \quad (\text{II})$$

von der Viskosität, dem Molekelvolumen und der absoluten Temperatur ab.

Linienbreitenmessungen in der D-Resonanz erlauben also einerseits bei bekannter Quadrupolkopplung das Studium molekularer Bewegungen in Flüssigkeiten, andererseits bei bekanntem τ_c die Ermittlung der Quadrupolkopplungskonstanten. Diese hängen vom Ionencharakter und von der Bastardisierung der Bindungen ab.

Sind weder die Quadrupolkopplungskonstanten noch die Korrelationszeiten bekannt, so erlauben die Beziehungen (I) und (II) nur eine approximative Berechnung der Quadrupolkopplungskonstanten. Die grösste Ungenauigkeit der Abschätzung stammt dabei vom Molekelradius a . So z.B. erhalten wir aus der gemessenen Relaxationszeit von D_2O ($T_2 = 0,48$ s) Kopplungskonstanten der Grössenordnung 150, 220 oder 280 kHz, je nachdem wir den Molekelradius aus dem gemessenen Diffusionskoeffizienten, der gemessenen Protonenrelaxationszeit oder aus der dichtesten Kugelpackung der Molekeln verwenden. Direkte Messungen der Konstanten ergaben [11] 237 ± 10 bzw. 305 kHz für festen und gasförmigen Zustand des D_2O .

Die durch Beziehung (I) und (II) geforderte Abhängigkeit der D-Linienbreiten vom Molekelvolumen und der Viskosität der Flüssigkeit wird in Fig. 3 experimentell geprüft. In guter Näherung wachsen die Linienbreiten der Hydroxyldeuteronen in Alkoholen nach Voraussage der Theorie. Eine starke Abweichung tritt im Fall des Glykols auf, indem seine $-OD$ -Linienbreite nur $\sim 30\%$ des theoretischen Wertes beträgt. Diese Messung deutet auf die Problematik der Korrelationszeiten hin, die durch Unterschiede zwischen Makro- und Mikroviskosität sowie durch relative Bewegungen von Molekelteilen gegeneinander vom Wert der Beziehung (II) stark abweichen können. Die Abweichung im Fall des Glykols bestätigt analoge Feststellungen, die an ^{17}O -Spektren der Hydroxylgruppe gemacht wurden [3].

Die experimentelle Linienbreite von 0,3 Hz gemessen in Aceton (C-D) sowie ein beobachteter Unterschied in den Linienbreiten von (C-D) und (O-D) in deuteriertem

s-Butylalkohol um einen Faktor 2 zeigen, dass die Quadrupolkopplungskonstante des Deuterons in der (C-D)-Bindung ungefähr zweimal kleiner als diejenige in der (O-D)-Bindung ist.

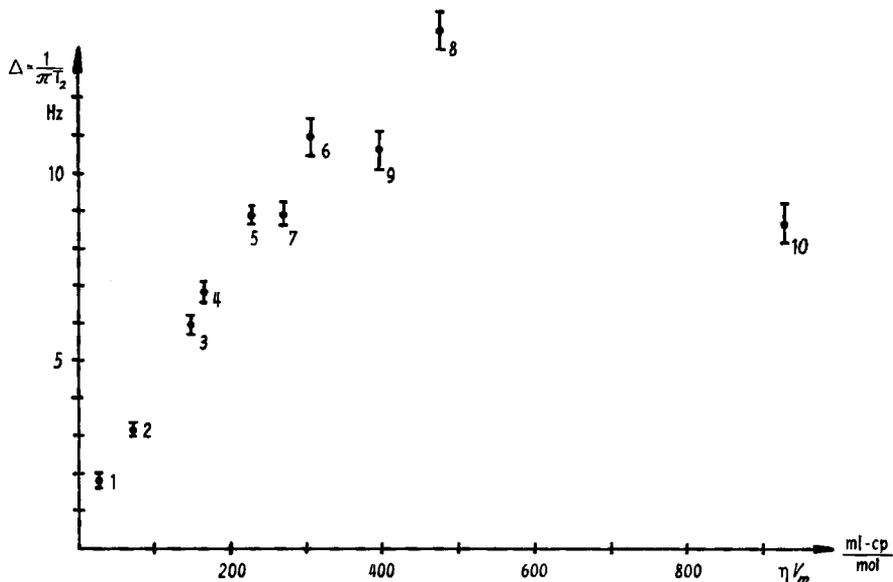


Fig. 3. Deuteronen-Linienbreiten Δ in Alkoholen als Funktion der Viskosität η und des Molvolumens V_m ($t = 23^\circ\text{C}$)

1. Methylalkohol; 2. Äthylalkohol; 3. n-Propylalkohol; 4. Isopropylalkohol; 5. n-Butylalkohol; 6. Isobutylalkohol; 7. s-Butylalkohol; 8. t-Butylalkohol; 9. n-Amylalkohol; 10. Glykol. (Um Linienverbreiterungen durch Spinkopplungen zu vermeiden, wurde den Proben eine Spur HCl beigemischt.)

5.2. *Linienbreite durch magnetische Dipolrelaxation.* Linienbreitenmessungen in der Deuteronspektroskopie können zur Untersuchung von Relaxationsvorgängen durch paramagnetische Ionen verwendet werden. Da die Relaxationszeiten allgemein umgekehrt proportional zum Quadrat des gyromagnetischen Verhältnisses sind, erwarten wir für Deuteronen verglichen mit Protonen eine Verlängerung der Relaxationszeit, d.h. eine Verkleinerung der Linienbreite bei gleicher Ionenkonzentration um einen Faktor von ~ 40 .

Fig. 4 zeigt eine experimentelle Prüfung der Abhängigkeit der Linienbreite von D_2O und H_2O von der Konzentration der Fe^{3+} -Ionen. Bei abnehmender Ionenkonzentration gehen die Linienbreiten in die natürlichen Kerndipol- bzw. Quadrupol-Relaxationsbreiten über. In Übereinstimmung mit der Theorie finden wir für das Verhältnis der transversalen Relaxationszeiten:

$$[T_{2D}/T_{2H}]_{\text{exp.}} = 34,0 \pm 3,4$$

$$[T_{2D}/T_{2H}]_{\text{theor.}} = \gamma_D^2 \cdot \eta_H / \gamma_H^2 \eta_D = 42,4/1,2 = 35,4$$

Die Genauigkeit der Messung durch Linienbreitenvergleich übertrifft die Genauigkeit von Spin-Echo-Messungen [12], die für das Verhältnis T_{2D}/T_{2H} den Wert $42,6 \pm 9,8$ ergaben.

5.3. *Proton-Deuteron-Spinentkopplung durch paramagnetische Ionen.* Der im Abschnitt 5.2 erwähnte Unterschied im Relaxationsverhalten zwischen Deuteronen und Protonen lässt sich in der D-Spektroskopie für eine Spinentkopplung verwenden. Werden in einer Flüssigkeit, die teilweise deuterierte Molekeln enthält, paramagnetische Ionen gelöst, so erwartet man in den Protonenspektren der Molekeln ungefähr

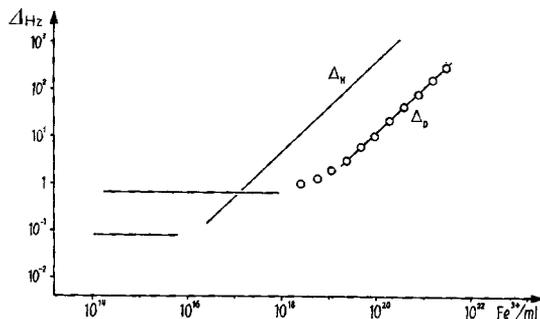


Fig. 4. *Linienbreiten von Deuteronen und Protonen in Wasser als Funktion der Konzentration paramagnetischer Ionen ($Fe(NO_3)_3$)*

40mal breitere Linien als in der Deuteronenspektroskopie. Dies hat zur Folge, dass einerseits bei einer bestimmten Ionenkonzentration die Protonenrelaxationszeiten soweit verkürzt sind, dass die Linien breiter als die Spinkopplungen J_{HD} werden und somit die Kopplungen nicht mehr beobachtbar sind, andererseits aber die Linienbreite von Deuteronen, die nicht an Protonen gekoppelt sind, nur unwesentlich verändert werden. Resonanzen von Deuteronen, die an Protonen gekoppelt sind, werden mit zunehmender Protonenlinienbreite ebenfalls verbreitert, bis die Kopplung für $T_{2H} \sim 1/\pi \cdot J_{HD}$ verschwindet.

In Fig. 5 werden als Anwendung der Spinentkopplung durch magnetische Dipolrelaxation Spektren von teilweise deuteriertem Aceton bei verschiedenen Ionenkonzentrationen gezeigt. Während bei zunehmender Konzentration von Mn^{++} die Zentrallinie ($-CD_3$) nicht stark beeinflusst wird, nimmt die Linienbreite des ($-CHD_2$)-Deuteronendubletts stetig zu, bis schliesslich die Kopplung J_{HD} verschwindet.

Die exzentrische Lage der Zentrallinie ist durch einen in Abschnitt 3 erwähnten Isotopieeffekt bedingt.

Aus den beobachteten Linienbreitenveränderungen lässt sich ein Verhältnis T_{2D}/T_{2H} von ~ 20 berechnen. Die Abweichung vom erwarteten Wert (~ 40) dürfte durch einen Unterschied der Spin-Austauschwechselwirkung zwischen den unpaarigen Elektronen und den Protonen bzw. Deuteronen begründet sein [12].

In komplizierten D-Spektren teilweise deuterierter Molekeln wird sich die Anwendung der beschriebenen Methode der Spinentkopplung in einer wesentlichen Vereinfachung der Spektralanalyse auswirken.

5.4. *Relaxation durch paramagnetische Ionen in gemischten Lösungsmitteln.* Die Deuteronenspektroskopie erweist sich als ideale Methode zur Untersuchung der auswählenden Solvatation von Ionen in gemischten Lösungsmitteln. Bei derartigen Untersuchungen muss das Auftreten intensiver Resonanzen des Lösungsmittels ver-

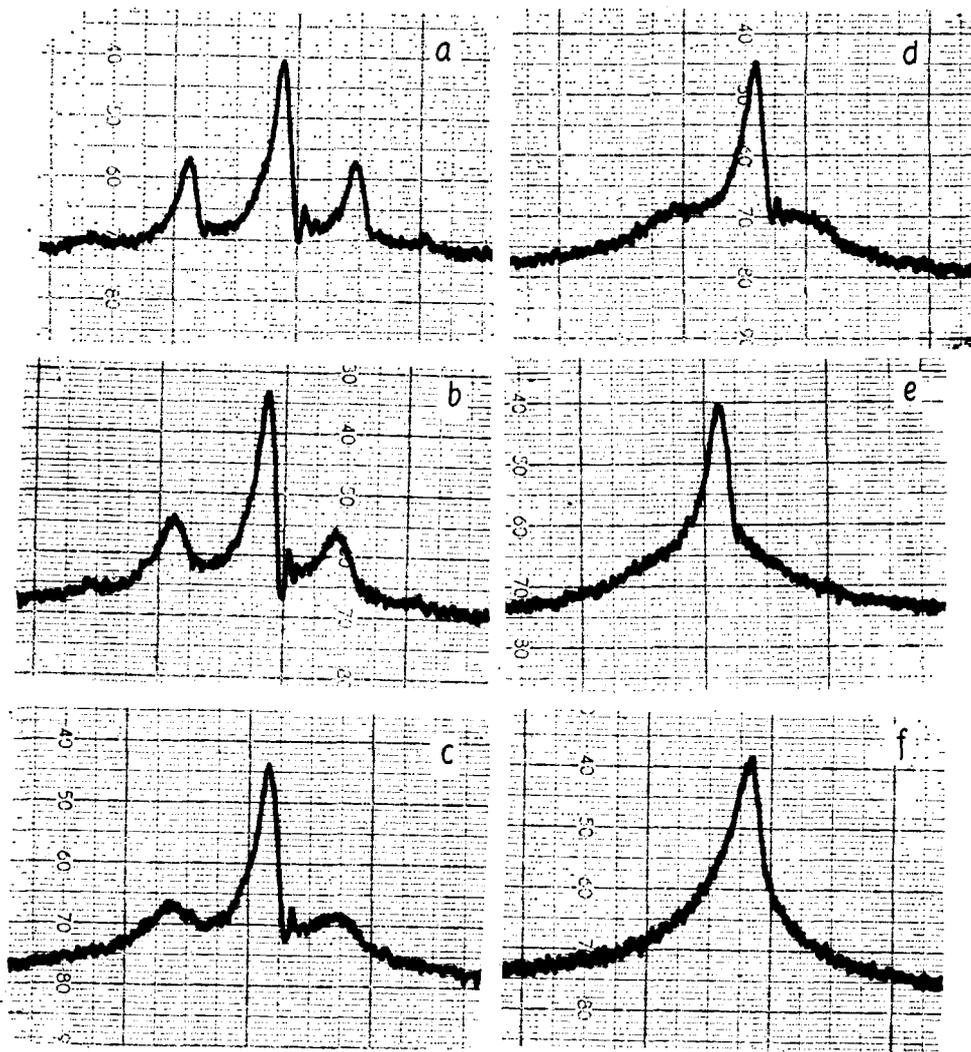


Fig. 5. Proton-Deuteron-Spinentkopplung durch paramagnetische Ionen in teilweise deuteriertem Aceton. Singulett: $-\text{CD}_3$; Dublett: $-\text{CHD}_2$; $J_{\text{HD}} = 2,18 \text{ Hz}$
 Ionenkonzentration ($\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$): a) 0; b) $6,6 \cdot 10^{17} \text{ Mn}^{++}/\text{ml}$; c) $1,65 \cdot 10^{18} \text{ Mn}^{++}/\text{ml}$; d) $3,3 \cdot 10^{18} \text{ Mn}^{++}/\text{ml}$; e) $6 \cdot 10^{18} \text{ Mn}^{++}/\text{ml}$; f) $1,2 \cdot 10^{19} \text{ Mn}^{++}/\text{ml}$.

mieden werden, da die Resonanzlinien des gelösten Stoffes bei sehr geringer Konzentration beobachtet werden. Diese Bedingung ist bei der Verdünnung von D_2O in beliebigen nicht deuterierten Lösungsmitteln erfüllt.

Als Beispiel betrachten wir in Fig. 6 Linienbreiten von D_2O in D_2O -Aceton-Gemischen als Funktion der Ionen- bzw. der D_2O -Konzentration.

Da die Linienbreiten von Molekeln in Lösungen paramagnetischer Ionen bei konstanten Korrelationszeiten ein direktes Mass für die Aufenthaltswahrscheinlich-

keit der Molekeln in der Solvathülle sind, können wir aus dem Verlauf der Kurven die Veränderungen dieser Grösse sowie der Hydratzahl ablesen.

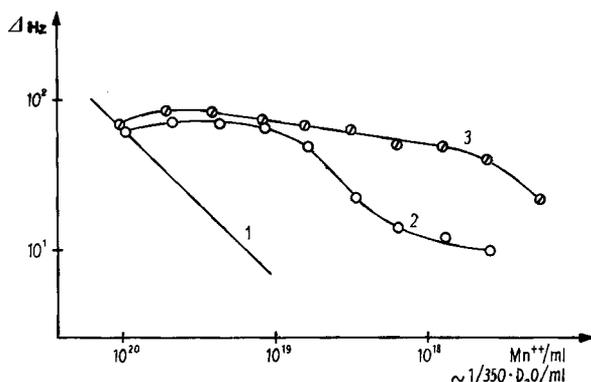


Fig. 6. Linienbreiten von Deuteronen in D_2O -Aceton-Gemischen als Funktion der Konzentration paramagnetischer Ionen bzw. der D_2O -Konzentration

Das Verhältnis (D_2O -Molekeln/Ion) ≈ 350 wird in Kurven 2 und 3 konstant gehalten. 1. Linienbreiten in D_2O ; 2. $Mn(NO_3)_2$, Verdünnung in Aceton: 100% D_2O bis $\sim 2^0/_{100}$ D_2O ; 3. $Mn(ClO_4)_2$, Verdünnung in Aceton: 100% D_2O bis $\sim 4^0/_{100}$ D_2O .

Es zeigt sich, dass in gemischten Lösungsmitteln (Kurven 2 und 3) allgemein die Konzentration des D_2O in der Solvathülle der Ionen höher ist als in der Gesamtmasse des Lösungsmittels. Die Anreicherung des D_2O in der Solvathülle erreicht im Fall des $Mn(NO_3)_2$ (Kurve 2) im ersten flachen Teil bei progressiver Verdünnung einen Faktor 12 und wächst bei grosser Verdünnung bis auf 37. Die Hydratzahl bleibt vorerst konstant und fällt dann auf den 6. Teil des ursprünglichen Werts, wobei offensichtlich Acetonmolekeln in die Solvathülle eindringen. Das geringe Anwachsen der Linienbreite bei kleiner Aceton-Konzentration dürfte auf eine Zunahme der Viskosität und damit der Korrelationszeit zurückzuführen sein.

In Kurve 3 ($Mn(ClO_4)_2$) wächst der Anreicherungsfaktor des D_2O in der Solvathülle bis auf den Wert 180, während gleichzeitig die Hydratzahl auf den 3. Teil des ursprünglichen Werts zurückgeht. Wir finden hier also einen Einfluss des Anions auf die auswählende Solvatation.

Unsere Messungen liefern eine neue qualitative Bestätigung der DEBYE'schen Theorie [13] des Aussalz- und Einsalzeffektes, wonach sich in Lösungsmittelgemischen die Molekeln höherer Polarisierbarkeit in der Solvathülle der Ionen anreichern. Darüber hinaus erhalten wir als wertvolle Ergänzung zu Ergebnissen, die bereits früher mit Hilfe verschiedener Methoden [14], wie z.B. Leitfähigkeits-, Dampfdruck- und optischer Messungen erhalten wurden, eine quantitative Aussage über die Grösse der Effekte sowie den Einfluss von Anionen.

Untersuchungen an anderen paramagnetischen Ionen in verschiedenen Lösungsmittelgemischen sowie variabler Temperatur sind im Gang und sollen später publiziert werden.

6. Lösungsmittelleffekte. – Chemische Verschiebungen von Molekeln in Lösung werden bekanntlich durch eine Reihe verschiedener Faktoren beeinflusst. Es sind dies die magnetische Suszeptibilität und die magnetische Anisotropie des Lösungs-

mittels sowie das zeitlich variable elektrische Feld der Nachbarmolekeln, dessen nicht verschwindender quadratischer Mittelwert VAN DER WAALS-Verschiebungen hervorruft. Besitzt die gelöste Molekel ein permanentes elektrisches Dipolmoment, so verursacht das entstehende elektrostatische Reaktionsfeld Veränderungen der chemischen Verschiebungen. Schliesslich treten Lösungsmittelleffekte auf Grund spezifischer zwischenmolekularer Wechselwirkungen oder Komplexbildungen auf.

Es stellt sich nun die Frage, welche der erwähnten Lösungsmittelleffekte bei der Substitution von Deuteronen an Stelle der Protonen eine Veränderung erfahren.

Wie schon in Abschnitt 3 erwähnt, führen Unterschiede in der magnetischen Suszeptibilität zu Differenzen in den Lösungsmittelleffekten. Weitere Unterschiede können durch veränderte Dipolmomente oder dielektrische Konstanten bedingt sein. Ferner erwarten wir Verschiedenheiten in zwischenmolekularen Wechselwirkungen, wie z.B. zwischen der Wasserstoff- und der Deuteronen-Brückenbindung.

Bis jetzt führten wir Messungen an zwei Systemen durch. Fig. 7 zeigt einen Vergleich der chemischen Verschiebungen von D_2O und H_2O [15] bei unendlicher Verdünnung in verschiedenen Lösungsmitteln. Die Abweichung der Neigung der Geraden von 45° lässt sich qualitativ durch eine grössere Bindungsenergie der D-Brücken in D_2O verglichen mit den H-Brücken in H_2O deuten.

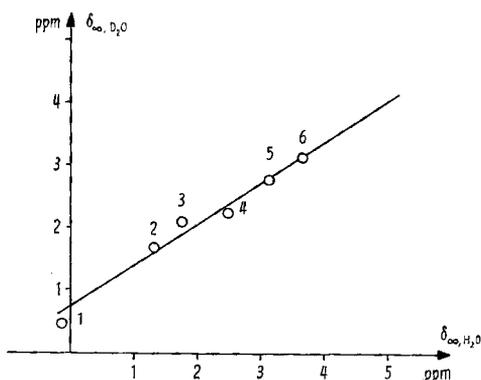


Fig. 7. Chemische Verschiebung von D_2O bei unendlicher Verdünnung in verschiedenen Lösungsmitteln als Funktion der chemischen Verschiebung von H_2O [15] in denselben Lösungsmitteln
Bezugspunkte: Reines D_2O bzw. H_2O . 1. Pyridin; 2. Aceton; 3. Triäthylamin; 4. Dioxan; 5. Acetonitril; 6. Chloroform.

Analoge Messungen in $DCCl_3$ verglichen mit $HCCl_3$ ergaben keine messbaren Unterschiede der Lösungsmittelleffekte.

7. Reaktionskinetik und innere Bewegungen in Molekeln. – Auch im Fall der Anwendung der D-Resonanz zur Untersuchung von Problemen der Reaktionskinetik und der inneren Bewegung in Molekeln muss die Frage gestellt werden, ob die D-Resonanz neben der H-Resonanz neue Information liefert.

Betrachten wir vorerst langsame Vorgänge ($\tau \gg 1/\delta$): Langsame Deuterierungsreaktionen lassen sich auch mit Hilfe der H-Resonanz verfolgen. Hier liegt der Vorteil der D-Resonanz hauptsächlich darin, dass bei kleiner Konzentration des deuterierten Zustandes eine wesentlich genauere Messung der zunehmenden Intensität der D-Linie als der geringen Abnahme der H-Linie möglich ist. Als Beispiel sei die Deute-

rierung von unterphosphoriger Säure erwähnt, bei welcher eine gleichzeitige Anwendung von H- und D-Resonanz das Beobachten aller 3 Formen ermöglicht.



Auf Grund der Einfachheit von D-Spektren (siehe Abschnitt 3) wird im Fall der Deuterierung einer komplizierten Molekel bei unbekanntem Ort der Deuterierung die D-Resonanz mehr Information als die H-Resonanz liefern. An Stelle einer leichten Veränderung des komplizierten H-Spektrums beobachten wir in der D-Resonanz einzelne auftretende Linien mit leicht messbarer chemischer Verschiebung.

Wird die Austauschfrequenz von der gleichen Grössenordnung wie die chemische Verschiebung ($\tau \sim 1/\delta$), so erlaubt die D-Resonanz ausser der Messung von Isotopieeffekten in der Aktivierungsenergie und im Frequenzfaktor eine Beobachtung von Austauschfrequenzen, die, verglichen mit der H-Resonanz bei gleichem Feld, ungefähr 7mal langsamer sind. Diese Verschiebung des empfindlichen Bereichs ist durch die kleinere chemische Verschiebung, gemessen in Hz, bedingt.

Im Fall $\tau \ll 1/\delta$ wird es möglich, Isotopieeinflüsse auf die Bindungsenergie zu untersuchen.

Arbeiten über die in diesem Abschnitt beschriebenen Anwendungen der D-Resonanz sind noch im Gang und sollen später publiziert werden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die D-Resonanz nicht nur zur Untersuchung von Isotopieeffekten, sondern auch zu grundlegend neuen Anwendungen, wie z.B. Spinentkopplung durch paramagnetische Ionen, Deuterierungsreaktionen bei geringer Konzentration und in komplizierten Molekeln sowie auswählende Solvation in gemischten Lösungsmitteln benützt werden kann. Die D-Resonanz wird neben der H-Resonanz eine wesentliche Rolle spielen, sowohl ergänzend als auch den Kreis der Anwendungen in physikalischer Chemie und Chemie von neuem erweiternd.

Die vorliegende Arbeit wurde durch Beiträge des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS unterstützt. Für die Herstellung oder Überlassung von Präparaten danken wir den Herren Prof. Dr. H. DAHN, PD Dr. P. BAERTSCHI, Dr. H. G. LEEMAN, Dr. C. V. PLANTA und Dr. R. F. ZÜRCHER. Ferner sind wir den Herren Dr. G. SVEGLIADO für die Durchführung einzelner Messungen sowie Prof. Dr. P. HUBER für seine Unterstützung und Beratung zu Dank verpflichtet.

SUMMARY

In order to be detectable, the volume concentration of chemically equivalent deuterons has to exceed a certain minimum limit. As this volume concentration decreases with increasing molecular volume, deuteron NMR. at natural abundance is limited to small molecules and therefore of no practical importance. (At a density of 1 the molecular weight has to be less than 20 per chemically equivalent deuteron.) In fully deuterated samples the signal-to-noise ratio is of the same order of magnitude as for protons, because the loss in sensitivity can be compensated by an increased volume of the sample.

Deuteron chemical shifts are very similar to proton chemical shifts. In pure compounds no deviations larger than 0.06 ppm. have been detected. It is possible to measure deuteron isotope effects which are of the order of $+2 \cdot 10^{-8}$ per deuteron for each proton neighbour that is replaced by a deuteron.

The analysis of deuteron spectra is straightforward, as the ratio of coupling constant to chemical shift is reduced by a factor of about 6,5.

Spin coupling between deuterons and ^{31}P or ^{13}C as well as isotope effects in the ^{31}P -D-coupling constants have been observed.

Line widths of deuteron resonances are determined by quadrupole relaxation. In deuterated hydroxyl groups of alcohols the line widths are found to increase, in agreement with theory, with increasing viscosity and molar volume. From line width measurements it is possible to calculate approximate quadrupole coupling constants. It is found that for deuterons in carbon-deuteron bonds this constant is about a factor of two less than in oxygen-deuteron bonds.

Due to the small gyromagnetic ratio, deuterons are less sensitive to relaxation by paramagnetic ions than are protons. The longer relaxation time, compared to that of protons at the same concentration of paramagnetic ions, has been found in agreement with theory.

Adding paramagnetic ions to liquids of partially deuterated molecules, the difference in relaxation times between deuterons and protons can be used to decouple the deuterons from the protons.

As there is no interference from solvent signals, deuteron spectroscopy is an ideal method for studying selective solvation of cations by water in mixed solvents. The concentration of water in the hydration sphere of $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ at high dilution in acetone has been found to be 180 times higher than the average concentration in the acetone solvent. Selective solvation of Mn^{++} ions in water-acetone mixtures depends upon the anions.

We have observed differences in solvent effects between deuteron and proton spectroscopy. These are ascribed quantitatively to differences between hydrogen and deuteron bridges.

Deuteron spectroscopy can be used to study kinetic problems. For weak deuteration the precision will be better than that obtained from proton spectroscopy. The sensitivity range for studying fast exchange is, compared to protons, shifted to longer lifetimes. This is due to the decreased chemical shift of deuterons, measured in cycles per second and at the same magnetic field.

Physikalisches Institut der Universität Basel

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] F. BLOCH *et al.*, *Physic. Rev.* **70**, 474 (1946); E. M. PURCELL *et al.*, *ibid.* **70**, 988 (1946); W. R. ARNOLD & A. ROBERTS, *ibid.* **70**, 766 (1946); H. L. ANDERSON & A. NOVICK, *ibid.* **71**, 372 (1947).
- [2] G. V. D. TIERS *et al.*, wird in *J. Amer. chem. Soc.* 1964 erscheinen.
- [3] H. A. CHRIST *et al.*, *Helv.* **44**, 865 (1961).
- [4] H. S. GUTOWSKY, *J. chem. Physics* **31**, 1683 (1959).
- [5] T. W. MARSHALL, *Mol. Physics* **4**, 61 (1961).
- [6] H. J. BERNSTEIN & N. SHEPPARD, *J. chem. Physics* **37**, 3012 (1962).
- [7] H. S. GUTOWSKY *et al.*, *J. chem. Physics* **31**, 1278 (1959).
- [8] N. MÜLLER & D. E. PRITCHARD, *J. chem. Physics* **31**, 768, 1471 (1959).
- [9] B. SMALLER *et al.*, *Physic. Rev.* **81**, 896 (1951).
- [10] A. ABRAGAM, *The Principles of Nuclear Magnetism*, The Clarendon Press, Oxford 1961, p. 314.
- [11] R. BERSOHN, *J. chem. Physics* **32**, 85 (1960).
- [12] G. LAUKIEN & F. NOACK, *Z. Physik* **159**, 311 (1960).
- [13] P. DEBYE & J. MCAULAY, *Physik. Z.* **26**, 22 (1925).
- [14] G. KORTÜM, *Elektrolytlösungen*, Leipzig 1941, S. 469 ff.
- [15] G. MAVEL, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **248**, 1505 (1959).