

## VERFOLGUNG KONKURRIERENDER KONSEKUTIVREAKTIONEN MITTELS KMR-SPEKTROSKOPIE. ACIDOLYSE VON TETRAMETHYLPLUMBAN\*

V. BADE UND F. HUBER\*\*

*Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Aachen (Deutschland)*

(Eingegangen den 11. Mai 1970)

### SUMMARY

Using the example of the acidolysis of  $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$  with  $\text{CD}_3\text{COOD}$  it is shown that with the help of  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy the concentrations of several reacting species in a competitive consecutive reaction system can be determined simultaneously with high precision. The necessary mathematical calculations of the rate constants when determining the concentration of only one of the reactants are thus significantly simplified.

### ZUSAMMENFASSUNG

Am Beispiel der Acidolyse von  $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$  mit  $\text{CD}_3\text{COOD}$  wird gezeigt, dass sich mit Hilfe der  $^1\text{H}$  KMR-Spektroskopie die Konzentrationen mehrerer Reaktionspartner einer konkurrierenden Konsekutivreaktion gleichzeitig mit hoher Genauigkeit bestimmen lassen. Dadurch werden die bei der Konzentrationsbestimmung nur eines Reaktionspartners notwendigen mathematischen Auswertemethoden für die Geschwindigkeitskonstanten wesentlich vereinfacht.

---

### EINFÜHRUNG

Bei der Verfolgung konkurrierender Konsekutivreaktionen mit den üblicherweise angewandten und mit hinreichender Genauigkeit arbeitenden Untersuchungsmethoden kann meist die Konzentration nur eines Reaktionspartners bestimmt werden, so dass aus dessen Konzentrationsänderung mittels mathematischer Operationen auf die Gesamtreaktion geschlossen werden muss. Diesen Nachteil konnten wir bei Untersuchungen der Acidolyse von Organometallverbindungen  $\text{R}_4\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}$ ) mit Säuren HA vermeiden, indem wir die Geschwindigkeiten dieser konkurrierenden Konsekutivreaktionen 2. Ordnung<sup>1,2</sup> mittels  $^1\text{H}$  KMR-spektroskopischer Verfolgung der Konzentration verschiedener an der Reaktion beteiligter Partner erfassten. Die Proportionalität zwischen den Resonanzpeakflächen der KMR-Spektren

---

\* Auszug aus der Dissertation V. Bade, Aachen 1969.

\*\* Neue Anschrift: Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Universität Dortmund (Deutschland).

der Protonen enthaltenden Reaktionspartner und der Anzahl der in Resonanz stehenden Kerne erlaubte exakte Konzentrationsbestimmungen mehrerer Substanzen nebeneinander in einer Messung in einem geeigneten Lösungsmittel, falls die charakteristischen Resonanzfrequenzen der verschiedenen Substanzen einschliesslich des Lösungsmittels sich nicht überlagerten und jede Substanz einen möglichst wenig aufgespaltenen und immer reproduzierbaren Resonanzpeak lieferte. Wir erprobten diese Methode zunächst an Tetramethylmetallverbindungen.

Die gemäss (1) und (2)\* mit teils recht unterschiedlichen Geschwindigkeiten entstehenden Verbindungen<sup>1,2</sup>, die sich durch den Mindergehalt einer CH<sub>3</sub>-Gruppe von der jeweiligen Ausgangsverbindung unterscheiden, zeigen eine unterschiedliche chemische Verschiebung des jeweils einzigen Resonanzpeaks, wobei die Resonanzfrequenz im allgemeinen mit jedem eingeführten Säurerest um einen annähernd gleichen Frequenzbetrag zu niedriger Frequenz verschoben wird<sup>3</sup>. Bezüglich der organometallischen Reaktionspartner waren damit alle Voraussetzungen zur Bestimmung ihrer Konzentration durch Integration des Gesamtspektrums zu einem bestimmten mit einer Messung erfassten Zeitpunkt der Reaktion gegeben.



#### UMSETZUNG VON TETRAMETHYLPLUMBAN MIT DEUTEROESSIGSÄURE

##### *Mess- und Auswerteverfahren*

Bei Durchführung der Reaktion in einem Probenröhrchen im Probenkopf des Spektrometers liess sich das <sup>1</sup>H KMR-Spektrum zu jedem beliebigen Zeitpunkt aufnehmen. Diesem besonders bei schnellen Reaktionen entscheidenden Vorteil stand die für kinetische Anforderungen schlechte Temperierbarkeit des Probenkopfes entgegen. Besser war es, die Reaktion mit grösserem Ansatz in einer gesondert temperierten Apparatur ablaufen zu lassen und von Zeit zu Zeit eine Probe zu entnehmen, wobei bis zur Messung die Reaktion durch Einfrieren der entnommenen Probe in flüssigem Stickstoff unterbrochen wurde. Die Reaktionsdauer muss dabei gegebenenfalls unter Berücksichtigung der Messzeit und Messtemperatur im Probenkopf korrigiert werden. Dieses Verfahren hat den weiteren Vorteil, dass der Reaktionsablauf eines einzigen Versuches nach mehreren unabhängigen Methoden verfolgt werden kann.

Die quantitative Auswertung der Spektren konnte sowohl unter Bezug auf einen internen Standard als auch einfach durch Ermittlung des Verhältnisses von Einzelpeaks und Gesamtkonzentration erfolgen. Die Menge des Standards wird von der durchschnittlichen Konzentration der zu messenden Substanzen bestimmt, da bei der Auswertung die Intensität des Resonanzpeaks des Standards möglichst in der gleichen Grössenordnung liegen sollte wie die der Intensitäten der einzelnen substanzspezifischen Resonanzpeaks. Vorteilhafterweise werden alle Einzelintensitäten auf diesen Standard als Einheitskonzentration bezogen. Die jeweiligen Isotopen-Peaks können, da sie immer im gleichen Verhältnis zum Hauptpeak stehen, bei den relativen Konzentrationsbestimmungen unberücksichtigt bleiben.

\* Ein dritter Acidolyse-schritt erfolgt in dem von uns untersuchten Konzentrations- und Temperaturbereich, wenn überhaupt, offenbar sehr viel langsamer<sup>2</sup>.

Als acide Reaktionskomponente wurde Deuteroessigsäure gewählt, bei deren Umsetzung mit  $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$  sich ein in Fig. 1 schematisch aufgezeichnetes Gesamt-

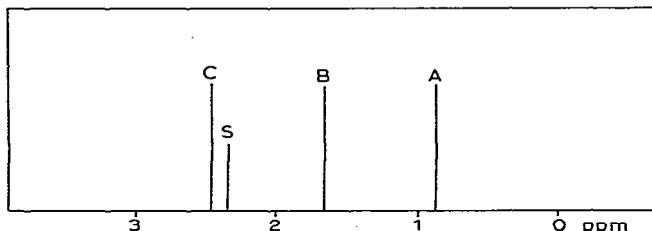


Fig. 1. Schematisches  $^1\text{H}$ -KMR-Spektrum des Reaktionsgemisches der Umsetzung von  $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$  mit  $\text{CD}_3\text{COOD}$  in Nitrobenzol. A =  $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ ; B =  $(\text{CH}_3)_3\text{PbOOC}^{13}\text{C}_2\text{H}_3$ ; C =  $(\text{CH}_3)_2\text{Pb}(\text{OOC}^{13}\text{C}_2\text{H}_3)_2$ ; S = Toluol ( $\text{CH}_3$ ).

spektrum ergab, das die Einzelspektren von  $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ , des Lösungsmittels Nitrobenzol, des Standards und der Reaktionsprodukte Trimethylblei-trideuteroacetat  $(\text{CH}_3)_3\text{PbOOC}^{13}\text{C}_2\text{H}_3$  und Dimethylblei-bis(trideuteroacetat)  $(\text{CH}_3)_2\text{Pb}(\text{OOC}^{13}\text{C}_2\text{H}_3)_2$  enthält. Als interner Standard diente das im verwendeten  $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$  mit ungefähr 20 Gew. % zu dessen besserer Handhabbarkeit enthaltene Toluol. Tabelle 1 zeigt die

TABELLE 1

CHEMISCHE VERSCHIEBUNG  $\delta$  DER  $\text{CH}_3$ -GRUPPEN ENTHALTENDEN VERBINDUNGEN DES REAKTIONSGEMISCHES

Verbindung	$\delta(\text{CH}_3)$ (ppm gegen TMS)
$(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$	-0.85
$(\text{CH}_3)_3\text{PbOOC}^{13}\text{C}_2\text{H}_3$	-1.65
$(\text{CH}_3)_2\text{Pb}(\text{OOC}^{13}\text{C}_2\text{H}_3)_2$	-2.44
Toluol ( $\text{CH}_3$ -Gruppe)	-2.32

chemischen Verschiebungen der  $\text{CH}_3$ -Gruppen enthaltenden Verbindungen des Reaktionsgemisches. Die chemischen Verschiebungen der aromatischen Protonen des Toluols und Nitrobenzols liegen ausserhalb des interessierenden Bereiches.

Die Verwendung einer nichtdeutierten Säure bringt im Spektrum zusätzliche Information über die zeitliche Abnahme der Säurekonzentration, was für Kontrollzwecke bedeutungsvoll sein kann. Darauf konnte jedoch verzichtet werden, da allein die gleichzeitige Konzentrationsbestimmung der organometallischen Reaktionspartner die exakte Erfassung des Reaktionsablaufs ermöglichte.

Der Vorzug der zu einem bestimmten Zeitpunkt des Reaktionsablaufes gemeinsamen einfachen und exakten Bestimmbarkeit der Konzentrationen verschiedener wesentlicher oder aller Reaktionsteilnehmer lässt erwarten, dass das beschriebene Verfahren auch für die Verfolgung anderer komplexer Reaktionen herangezogen werden kann. Ein weiterer Vorzug ist die Feststellbarkeit von Neben- und Folgereaktionen; so konnten wir bei keiner der untersuchten Umsetzungen die Bildung von nachweisbaren Mengen  $\text{CH}_3\text{MA}_3$  als Produkt der Acidolyse von  $(\text{CH}_3)_2\text{MA}_2$  beobachten.

## VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

In das auf 100° thermostatisierte Reaktionsgefäß<sup>2</sup> wurden die berechneten Mengen Nitrobenzol (Fa. E. Merck; spektroskopisch rein) und (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Pb mit beigemischtigem Toluol [Fa. Octel Ltd.; das 20% Toluol enthaltende (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Pb zeigte im <sup>1</sup>H KMR-Spektrum keine Verunreinigungen] gegeben und an einer 0.5 ml-Probe die Anfangskonzentration an (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Pb bestimmt. Bei Versuchsbeginn wurde die berechnete Menge Tetradeuteroessigsäure unter starkem Rühren zugegeben und dann in bestimmten Zeitabständen Proben entnommen; sie wurden sofort in flüssigem Stickstoff eingefroren, gesammelt und anschliessend mit einem Varian DA-60-Spektrometer vermessen. Jedes Spektrum wurde fünfmal hintereinander integriert, um den Integrationsfehler möglichst klein zu halten. Die Messtemperatur, die möglichst weit unter der Reaktionstemperatur liegen sollte, nach unten aber durch die Löslichkeit der Substanzen begrenzt war, betrug 50°; der Zeitfehler lag innerhalb der Messgenauigkeit. Der Versuch konnte nur bis zu einer Restsäurekonzentration von 15% des Anfangswertes verfolgt werden, weil bei höheren Konzentrationen an Reaktionsprodukten deren Lösung bei 50° nicht mehr vollständig erfolgte.

*Beispiel*

Die Anfangskonzentrationen betragen 0.244 mol/l (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Pb und 0.488 mol/l CD<sub>3</sub>COOD, die Toluolkonzentration 0.135 mol/l, die Reaktionstemperatur 100°. Bezogen auf die Intensität des Resonanzpeaks der Methylprotonen des Toluols ergab sich in Abhängigkeit von der Zeit der in Fig. 2 aufgezeichnete und in Tabelle 2

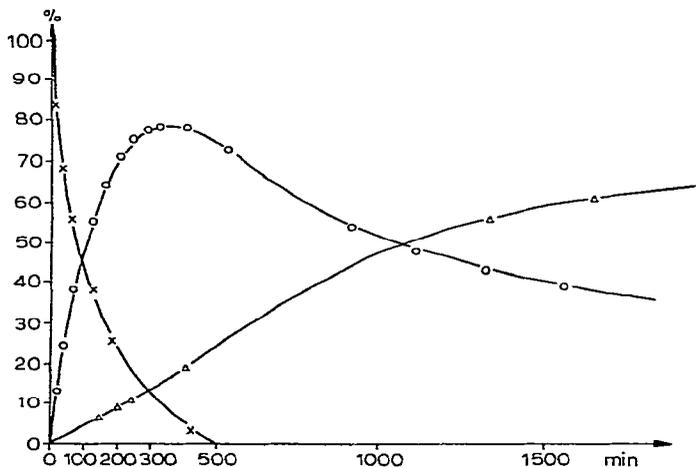


Fig. 2. <sup>1</sup>H KMR-spektroskopisch ermittelter Konzentrationsverlauf während der Acidolyse von (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Pb mit CD<sub>3</sub>COOD in Nitrobenzol. x = (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Pb, o = (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PbOCCD<sub>3</sub>, Δ = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pb(OCCD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

## tabellierte Versuchsablauf.

Die mathematische Auswertung<sup>2</sup> nach der "Time-ratio"-Methode und dem Zeitgesetz zweiter Ordnung ergab für die Geschwindigkeitskonstanten:

$$\bar{k}_1 = 2.45 \times 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$\bar{k}_2 = 0.563 \times 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

TABELLE 2

ZEIT-KONZENTRATIONSVERLAUF DER ACIDOLYSE VON  $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$  MIT  $\text{CD}_3\text{COOD}$ 

$t$ (min)	$(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ (%)	$(\text{CH}_3)_3\text{PbOCCD}_3$ (%)	$(\text{CH}_3)_2\text{Pb}(\text{OCCD}_3)_2$ (%)
0	100.0	0.0	0.0
20	83.1	15.1	
40	68.1	28.0	
72	55.9	41.9	
134	38.2	57.7	4.7
174	25.6	66.6	6.9
215	18.5	71.9	8.0
255	13.9	75.3	9.8
330	8.2	78.2	12.7
416		78.0	19.3
528		73.0	26.8
760		59.8	39.6
1130		47.5	52.8
1410		41.8	58.0
1675		38.0	61.8

## DANK

Wir danken dem Fonds der Chemie für die finanzielle Hilfe, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die das KMR-Gerät zur Verfügung stellte, und Herrn Dozent Dr. Kosfeld für seine Unterstützung.

## LITERATUR

- 1 H. HORN UND F. HUBER, *Monatsh. Chem.*, 98 (1967) 771.
- 2 V. BADE UND F. HUBER, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 387.
- 3 J. LORBERTH UND H. VAHRENKAMP, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 111.

*J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 691-695