

Volumssuszeptibilitätsmessungen mit kernmagnetischer Resonanzspektroskopie

Von

Wolfgang Gerger, Ulrich Mayer und Viktor Gutmann

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Wien, Österreich

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 8. Oktober 1976)

NMR-Measurement of Volume Susceptibilities

By means of NMR-spectroscopy the volume susceptibilities of various solvents have been determined.

Die Verwendung eines externen Standards bei Messungen der chemischen Verschiebung (δ) in der kernmagnetischen Resonanzspektroskopie erfordert eine Korrektur der Meßwerte $\Delta \delta$, um den unterschiedlichen Volumssuszeptibilitäten von Probe χ und Standard χ_{St} Rechnung zu tragen:

$$\Delta \delta = \frac{2 \pi}{3} (\chi_{St} - \chi) \cdot 10^6.$$

Die Volumssuszeptibilitäten χ_v stehen zu den Massensuszeptibilitäten χ_m in Beziehung (M = Molekulargewicht, ρ = Dichte)

$$\chi_m = \frac{M \chi_v}{\rho}.$$

Die von verschiedenen Autoren ermittelten Werte zeigen mitunter beträchtliche Unterschiede. Der apparativ sehr aufwendigen, dafür aber auch sehr genauen Meßmethode mit Hilfe der *Gouyschen*, oder auch der *Faradayschen Waage* steht die Methode der Errechnung von Suszeptibilitäten auf Grund von *Pascalschen* Parametern gegenüber, die zwar in manchen Fällen erstaunlich gute Übereinstimmung mit experimentell gefundenen Daten bringt, in anderen Fällen jedoch starke Abweichungen zeigt. Auch das Vorhandensein von paramagnetischer Substanz in den Proben, sei es durch Verunreinigungen oder durch Luftsauerstoff, führt zu Verfälschungen des Meßergebnisses. Im Rahmen unserer Untersuchungen über die elektrophilen Eigenschaften von Lösungsmitteln¹ wurden zur Durchführung der Korrekturen der gemessenen chemischen Verschiebungen die Suszeptibilitäten der Lösungsmittel benötigt, von denen zum Teil in der Literatur keine oder stark differierende Angaben vorlagen.

Die Methode der Suszeptibilitätsbestimmung mit Hilfe der kernmagnetischen Resonanzspektroskopie nach Li^2 hat den Vorteil, einfach und rasch mit kleinen Substanzmengen durchführbar zu sein und — ohne etwa die Meßgenauigkeit der *Gouyschen* Waage zu erreichen — für den speziellen Zweck der Suszeptibilitätskorrektur bei Messungen der chemischen Verschiebung (speziell am ^{31}P -Kern, wo relativ große Verschiebungen erfolgen) mit externem Standard ausreichende Genauigkeit zu gewährleisten. Hierzu wird eine statische (nicht rotierende) Anordnung eines zylindrischen Proberöhrchens mit einer koaxialen Innenkapillare verwendet. In der Kapillare befindet sich die Flüssigkeit, deren Suszeptibilität gemessen werden soll. In den verbleibenden ringförmigen Außenraum wird eine Standardverbindung mit einem gut vermeßbaren Protonensignal eingebracht.

Auf Grund der unterschiedlichen Feldstärken an verschiedenen Stellen der statischen Probenanordnung tritt das 1H -Resonanzsignal der Referenzsubstanz (bei rotierender Anordnung ein Singulett) als ein breites Doublett auf⁴. Der Abstand der beiden Maxima (n) ist unter anderem von der Volumsuszeptibilität der in der Kapillare befindlichen Flüssigkeit abhängig⁵:

$$n = 4 \pi \nu_0 \left[\left(\chi_1 - \chi_2 \right) \left(\frac{a}{r} \right)^2 + \left(\chi_2 - \chi_3 \right) \left(\frac{b}{r} \right)^2 \right]$$

a, b = Innerer bzw. äußerer Radius der Kapillare, r = innerer Radius des Außenröhrchens, χ_1 = unbekannte Suszeptibilität, χ_2 = Suszeptibilität des Glases, χ_3 = bekannte Suszeptibilität der Bezugssubstanz im Außenring, ν_0 = Gerätefrequenz.

Damit reduziert sich der Ausdruck auf

$$n = A \chi_1 + B.$$

A und B sind Konstante und Charakteristika für die Meßanordnung und für die Bezugssubstanz. Durch Messung einer Reihe von Lösungsmitteln mit bekannter Suszeptibilität ergibt sich demnach eine Eichgerade, über die unbekannte Suszeptibilitäten von Flüssigkeiten zugänglich sind.

Ausgeführt wurden zwei Meßreihen mit den Bezugssubstanzen Benzol² und Trifluoressigsäure⁶. Beide Verbindungen zeigen ein Singulett als Protonenresonanzsignal, wobei Trifluoressigsäure den zusätzlichen Vorteil bietet, daß ihr Resonanzsignal außerhalb des Bereiches üblicher Protonenresonanzen liegt und so Überlagerungen mit anderen Signalen nicht auftreten, was zu Signalverbreiterungen und damit zur Verfälschung des Meßergebnisses führen würde. Als Lö-

Tabelle 1. Signalbreiten gemessen mit Benzol n_B und mit Trifluoressigsäure n_T , die aus den Eichgeraden ermittelten Suszeptibilitäten χ_B und χ_T verschiedener Lösungsmittel, sowie in der Literatur angegebene χ -Werte

	n_B , Hz	n_T , Hz	$-\chi_B \cdot 10^6$	$-\chi_T \cdot 10^6$	Lit. 7	$-\chi \cdot 10^6$ 8	9
Benzol	—	88,48	—	0,620	0,611	0,617	0,626
CCl ₄	90,15	108,51	0,687	0,685	0,691	0,692	0,684
Dioxan	—	83,47	—	0,604	0,606	0,599	0,589
Aceton	16,27	38,39	0,476	0,459	0,460	0,462	0,460
DMA*	60,10	—	0,601	—	—	0,603	—
Pyridin	—	86,39	0,613	—	0,611	0,603	0,612
DMF*	25,04	—	0,501	—	—	—	0,503
DCÄ*	113,94	129,38	0,756	0,753	0,681	0,755	0,757
Acetonitril	32,55	60,10	0,523	0,529	0,534	0,526	0,486
DMSO*	65,52	90,15	0,616	0,625	—	0,621**	0,609
CH ₂ Cl ₂	104,84	—	0,729	—	0,733	0,727	0,733
Nitromethan	(35,47)	16,69	(0,524)	0,390	0,391	0,390	0,473
Isopropylalkohol	58,43	80,96	0,597	0,596	0,598	0,597	—
Methanol	32,14	60,93	0,524	0,531	0,530	0,529	0,515
Essigsäure	43,40	—	0,553	—	0,551	0,554	0,552
Wasser	102,34	117,69	0,721	0,715	0,720	0,718	0,721
Glyme*	47,99	64,69	0,565	0,569	—	—	—
Diglyme*	59,68	80,55	0,600	0,596	—	—	—
HMPT*	85,97	105,34	0,675	0,675	—	—	—
NMP*	83,47	101,00	0,668	0,660	—	—	—
PDC*	73,62	94,74	0,640	0,640	—	—	—
DMTF*	78,88	100,16	0,655	0,659	—	—	—
NMF*	52,42	76,37	0,578	0,582	—	—	—
CF ₃ COOH	44,41	—	0,556	—	—	—	—
CH ₃ SO ₃ H	78,63	—	0,654	—	—	—	—
CF ₃ SO ₃ H	72,62	—	0,637	—	—	—	—

* Abkürzungen für Lösungsmittel: DMA: N,N-Dimethylacetamid, DMF: N,N-Dimethylformamid, DCÄ: 1,2-Dichloräthan, DMSO: Dimethylsulfoxid, Glyme: Äthylenglycoldimethyläther, Diglyme: Diäthylenglycoldimethyläther, HMPT: Hexamethylphosphorsäuretriamid, NMP: N-Methyl-2-pyrrolidinon, PDC: Propandiolkarbonat, DMTF: N,N-Dimethylthioformamid, NMF: N-Methylformamid.

** Der Wert der Volumssuszeptibilität für DMSO wurde der Lit.¹⁰ entnommen.

sungsmittel mit bekannter Suszeptibilität zur Fixierung der Eichgeraden wurden solche gewählt, die in mehreren Literaturangaben gut übereinstimmende Werte aufweisen. Diese Voraussetzung wird von den Lösungsmitteln: Wasser, Tetrachlorkohlenstoff, Isopropylalkohol und Methanol gut erfüllt. Außerdem wird ein breiter Suszeptibilitätsbereich umfaßt. Abb. 1 zeigt die ermittelten Eichgeraden für

beide Referenzsubstanzen. Die Lösungsmittel *Glyme*, *Diglyme*, *HMPT*, *NMP*, *PDC*, *DMTF*, *NMF* wurden mit beiden Bezugssubstanzen gemessen (für die Suszeptibilitätskorrektur der chemischen Verschiebung wurde das arithmetische Mittel aus beiden Meßergebnissen verwendet). Für die Säuren CF_3COOH , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ und $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ wurde

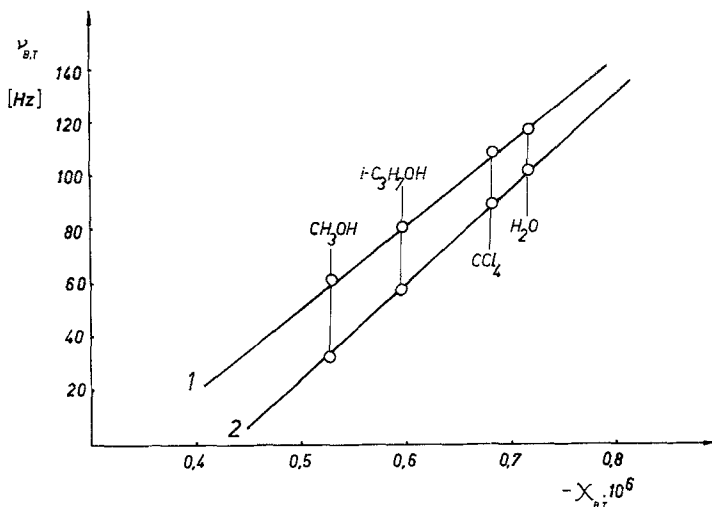


Abb. 1. Eichgeraden der Messungen mit Trifluoressigsäure (1) und mit Benzol (2) als Bezugssubstanz

nur Benzol als Bezugssubstanz herangezogen, da Signalüberlagerungen mit dem Protonensignal der Trifluoressigsäure erfolgen. Außer diesen Lösungsmitteln, für die keine Literaturwerte vorlagen, wurden einige Lösungsmittel untersucht, für die einerseits in der Literatur stark voneinander abweichende Daten (z. B. Nitromethan) vorlagen, und die andererseits dazu dienen sollten, die Genauigkeit der Eichgeraden zu steigern.

Erwähnenswert ist die erhebliche Abweichung des Wertes für Nitromethan in der Meßreihe mit Benzol als Bezugssubstanz. Da in der Reihe mit Trifluoressigsäure für dieses Lösungsmittel gute Resultate erhalten wurden, scheint der Grund der Abweichung darin zu liegen, daß eine gewisse Mindestsignalbreite nicht unterschritten werden darf. Letztere wird im Falle der Trifluoressigsäure als Standard offensichtlich in keinem Fall erreicht.

Experimenteller Teil

Die Messungen wurden mit einem Kernresonanzspektrometer der Type JEOL PS-100 bei 100 MHz nach der „field sweep“-Methode durchge-

führt. Zur Verfügung standen Präzisionsröhrchen der Fa. Wilmad Glass Co. Ltd. mit koaxialer Innenkapillare der Type WGS 5 BL. Feldhomogenität, Phaseneinstellung und optimale Auflösung wurde bei rotierender Probe vorgenommen. Für das Erhalten reproduzierbarer Signale war gerade hiebei größte Sorgfalt vonnöten¹¹.

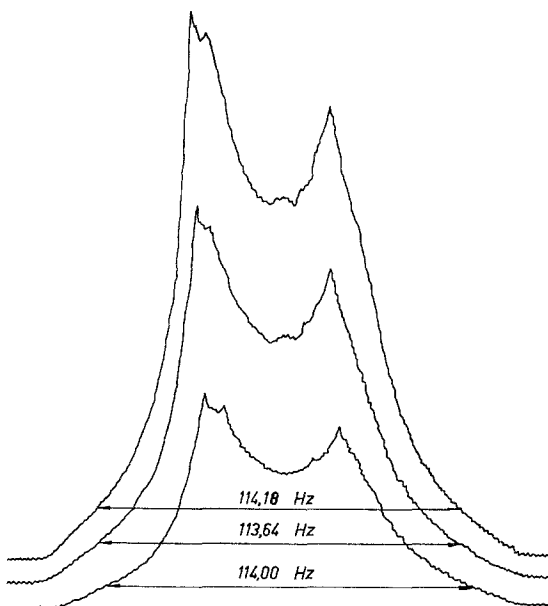


Abb. 2. ^1H -NMR-Signal von Benzol bei statischer Probe, mit 1,2-Dichloräthan in der Innenkapillare

Der Wert n wurde, um Unterschiede in den Signalhöhenstellungen auszugleichen, an einem willkürlichen Bruchteil von 10% der maximalen Signalhöhe parallel zur Grundlinie gemessen⁶. Die Spektren wurden in jedem Fall mindestens 3mal mit verschiedener Signalhöhe aufgenommen. Aus den jeweils erhaltenen Werten wurde das arithmetische Mittel berechnet. Siehe dazu die Abb. 2.

Die untersuchten Lösungsmittel wurden nach bewährten Methoden gereinigt¹². Methansulfonsäure (Fluka, techn.) und Trifluormethansulfonsäure (3 M Comp. techn.) wurden nach Zusatz von P_2O_5 mehrmals fraktioniert, wobei das Anhydrid jeweils mit dem Vorlauf abgetrennt wurde. Verwendet wurden die Hauptfraktionen mit den Siedepunkten: Methansulfonsäure: 120—123 °C/0,1 Torr, Trifluormethansulfonsäure: 73—74 °C/28 Torr. Alle Manipulationen zur Probenbereitung wurden unter trockener N_2 -Atmosphäre durchgeführt.

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich wird für die Bereitstellung der erforderlichen finanziellen Mittel aufrichtig gedankt.

Literatur

- ¹ *U. Mayer, V. Gutmann und W. Gerger*, Mh. Chem. **106**, 1235 (1975).
- ² *N. C. Li, R. L. Scruggs und E. D. Becker*, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 4650 (1962).
- ³ *J. F. Hinton und E. S. Amis*, Anal. Chim. Acta **36**, 532 (1966).
- ⁴ *J. R. Zimmermann und M. R. Foster*, J. Phys. Chem. **61**, 282 (1957).
- ⁵ *C. A. Reilly, H. M. McConnel und R. G. Meisenheimer*, Phys. Rev. **98**, 264 (1955).
- ⁶ *A. J. Ward, A. Morris und A. A. Healy*, J. Magn. Res. **16**, 357 (1974).
- ⁷ Handbook of Physics and Chemistry (*R. C. Weast*, Hrsg.), The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, 52. Aufl. 1971—1972, E-114; *G. W. Smith*, General Motors Research Laboratories Bulletins GMR 317, GMR 396.
- ⁸ *Landolt—Börnstein*, Zahlenwerte und Funktionen, Band II, Teil 10. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1967.
- ⁹ *H. Suhr*, Anwendung der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie, S. 25. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1965.
- ¹⁰ *M. B. Kennedy, M. W. Lister, R. Marson und R. B. Poynitz*, Canad. J. Chem. **51**, 674 (1973).
- ¹¹ *D. C. Douglass und A. Fratiello*, J. Chem. Phys. **39**, 3161 (1963).
- ¹² *J. A. Riddick und W. B. Bunger*, Techniques of Chemistry (*A. Weissenberger*, Hrsg.), Vol. II. New York-Toronto: Wiley—Interscience 1970.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Prof. Dr. V. Gutmann
Institut für Anorganische Chemie
Technische Universität Wien
Getreidemarkt 9
A-1060 Wien
Österreich*