

Der Einfluß von adsorbiertem Benzol auf die kernmagnetische Resonanz von Oberflächenhydroxylgruppen

H. PFEIFER und B. STAUDTE

Physikalisches Institut der Universität Leipzig, Abt. Elektronik

(Z. Naturforsch. 23 a, 775 [1968]; eingegangen am 9. März 1968)

Das Verhalten von Oberflächenhydroxylgruppen, die in Wechselwirkung mit adsorbierten Molekülen stehen, wurde in einer Reihe von Arbeiten mit Hilfe der Ultraspektroskopie untersucht¹⁻³. Der Einfluß des Adsorbats äußert sich dabei in einer Verschiebung der OH-Schwingungsbande (3740 cm^{-1}) nach niedrigeren Frequenzen, die von der elektronischen Struktur der adsorbierten Moleküle abhängt. Bei Benzol beträgt die Änderung etwa 110 cm^{-1} . Dieser relativ große Wert wird durch die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Oberflächenhydroxylgruppen und den π -Elektronen des Benzols erklärt, wobei COULOMB-Kräfte die bestimmende Rolle spielen⁴. Neben einer Änderung der Schwingungsfrequenz sollte diese Kopplung aber auch eine stärkere statistische Bewegung der Hydroxylprotonen (Taumeln des OH-Verbindungsvektors) bewirken, da die Benzolmoleküle auch im adsorbierten Zustand noch eine relativ hohe Beweglichkeit besitzen. Die zugehörige Korrelationszeit τ_B beträgt bei 0°C etwa $5 \cdot 10^{-10}\text{ s}$ und die Aktivierungsenergie ca. $2,4\text{ kcal/Mol}$, so daß bei 77°K mit einem τ_B von $10^{-4} \dots 10^{-5}\text{ s}$ zu rechnen ist⁵.

Nimmt man an, daß die Korrelationszeit τ_p für die statistische Bewegung der Hydroxylprotonen infolge der Kopplung etwa von derselben Größenordnung oder größer ist und beachtet, daß die Linienbreite ΔH der Protonenspinresonanz ohne Beladung $0,36\text{ G}$ beträgt, so gilt bei Zimmertemperatur

$$\gamma \Delta H \tau_p \ll 1$$

und bei 77°K

$$\gamma \Delta H \tau_p \approx 1,$$

wie man leicht durch Einsetzen des Zahlenwertes für das gyromagnetische Verhältnis γ des Protons findet.

Die Linienbreite des magnetischen Kernresonanzsignals der Hydroxylprotonen sollte also bei Zimmertemperatur durch Adsorption von Benzolmolekülen verringert werden, während bei niedrigen Temperaturen (77°K) ein solcher Einfluß nicht mehr zu erwarten ist.

Die Messungen erfolgten an einem Silikagel der Firma Merck (Kieselgel Merck aktiv, nach Spengler, Charge 6252564, spezifische Oberfläche $450\text{ m}^2/\text{g}$, mittlerer Porendurchmesser 30 \AA). Zur Entfernung des

physikalisch adsorbierten Wassers wurde das Silikagel zunächst mehrere Stunden auf 200°C aufgeheizt und gleichzeitig bei einem Druck kleiner als 10^{-4} Torr abgepumpt und danach mit wasserfreiem 99,5-proz. deuteriertem Benzol unterschiedlich stark beladen. Durch Messung der magnetischen Kernresonanz und aus dem UR-Spektrum des unbeladenen Silikagels ergab sich, daß die Oberflächenhydroxylgruppen im wesentlichen voneinander isoliert sind (mittlerer Abstand $5,1\text{ \AA}$) und eine Dichte von $4,2$ pro 100 \AA^2 Fläche besitzen.

Die Abhängigkeit der Linienbreite von der Beladung mit C_6D_6 in statistischen Monoschichten bei Zimmertemperatur und 77°K zeigt die Abbildung. Der Platzbedarf für ein C_6D_6 -Molekül wurde dabei mit 42 \AA^2 angenommen. Linienbreiten unterhalb $0,1\text{ G}$ sind mit dem verwendeten Spektrometer (KRB 35 der Akademiewerkstätten Berlin) nicht mehr meßbar, weshalb ein Teil der Kurve für Zimmertemperatur nur angedeutet ist.

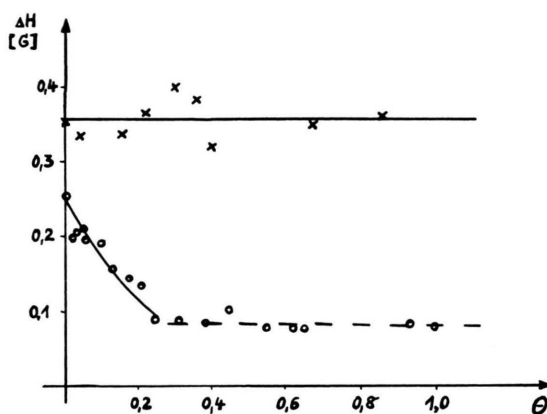


Abb. 1. Abhängigkeit der Linienbreite ΔH des magnetischen Kernresonanzsignals der Oberflächenhydroxylgruppen von der Beladung mit C_6D_6 bei Zimmertemperatur (o) und bei 77°K (x).

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß durch die Wechselwirkung mit den Adsorbatmolekülen den Protonen der Oberflächenhydroxylgruppen eine zusätzliche statistische Bewegung aufgeprägt wird. Die zugehörige Korrelationszeit τ_p ist von der Größenordnung oder größer als diejenige der adsorbierten Moleküle (τ_B). Messungen der genauen Temperaturabhängigkeit, aus denen die Korrelationszeit τ_p selbst bestimmt werden kann und Untersuchungen an anderen Systemen sind in Vorbereitung.

¹ R. S. McDONALD, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 850 [1957].

² A. V. KISELEV u. V. I. LYGIN, Kolloidn. Zh. **23**, 574 [1961].
— G. A. GALKIN, A. V. KISELEV u. V. I. LYGIN, Zh. Fiz. Chim. **41**, 40 [1967].

³ A. N. SIDOROV, Zh. Fiz. Chim. **30**, 995 [1956]. — V. H. FILIMONOV, Vestnik Leningradsk. Universiteta **10**, 15 [1966] (Ser. Fiz. i. Chim.).

⁴ A. V. KISELEV u. D. P. POSCHKUS, Dokl. Akad. Nauk SSSR **120**, 834 [1958].

⁵ D. MICHEL, Z. Naturforsch. (im Druck).

