

# <sup>1</sup>H Spin-Gitter-Relaxationszeitmessungen an Alkoholen

H. Sterk und H. Kopp

Institut für Organische Chemie der Universität Graz

Z. Naturforsch. **33a**, 217–221 (1978); eingegangen am 22. Dezember 1977

<sup>1</sup>H Spin-Lattice Relaxationtime Measurements on Alcohols

<sup>1</sup>H spin-lattice relaxationtimes  $T_1$  have been measured on alcohols, ethers, acetylacetone and cyclohexandione-1,3, solved in CCl<sub>4</sub> and pure. The relaxationtime  $T_1$  increases characteristically with decreasing chain length, molecular size and viscosity, as well as with the distance from the OH-group and CCl<sub>4</sub> dilution. Segmental motions and the breaking of hydrogen bondings are determined as the reason of this behaviour. Deuteron substitution and  $T_1$  measurements at different temperatures show that the dipol-dipol interaction is the predominant mechanism of relaxation.

## Einleitung

Die Spin-Gitter Relaxationszeit  $T_1$  ist bereits mehrmals zur Beschreibung molekularer Bewegungen in Lösung herangezogen worden. Auch die Assoziation in Flüssigkeiten und die Wasserstoffbrücken in Alkoholen waren bereits Gegenstand von Untersuchungen [1–4]. Bislang mangelt es jedoch an einer systematischen Durchleuchtung des Gesamtproblemkomplexes.

Unser Ziel ist es daher gewesen, diese systematischen Informationen über das mikrodynamische Verhalten homologer Moleküle sowie einzelner Gruppen in Hinsicht auf Brückenbildung und interne bzw. anisotrope Bewegungen zu erhalten. Eng damit verknüpft ist die Diskussion von Relaxationsmechanismen.

Um obiger Problemstellung gerecht zu werden, gelangten unverdünnte und in CCl<sub>4</sub> gelöste alifatische Alkohole und Äther sowie Acetylacetone und Cyclohexandion-1,3 zur Untersuchung.  $T_1$ -Messungen bei variabler Temperatur ergänzen die Ergebnisse.

## Theoretisches

Die magnetische Spin-Gitter Relaxation wird durch die longitudinale Relaxationszeit  $T_1$  nach der Gleichung

$$1/T_1 = k E^2 f(t_c) \quad (1)$$

beschrieben [5].  $E$  steht für den Relaxationsmechanismus,  $t_c$  ist die Korrelationszeit.

Für Protonen existieren folgende Relaxationsmechanismen:

Dipol-Dipol (DD), Spin-Rotation (SR), Skalare Kopplungen (SK) und Chemical-Shift-Anisotropy (CSA), wobei für die untersuchten Substanzklassen DD und SR  $T_1$  bestimmend sind.

$$R_1 = T_1^{-1} = T_{DD}^{-1} + T_{SR}^{-1}. \quad (2)$$

Aus Formel (1) folgt, daß neben den Relaxationsmechanismen vor allem der Zusammenhang zwischen  $T_1$  und molekularer Bewegung bedeutsam ist. Größere Dynamik bzw. kleinere  $t_c$  verlängern die  $T_1$  Zeit (damit geht der Einfluß von Molekülgröße und Viskosität konform).

## Ergebnisse

In Tab. 1 sind die Ergebnisse der  $T_1$ -Relaxationszeitmessungen an den verschiedenen alifatischen Alkoholen und Äthern dargestellt.

## Diskussion

Aus Tab. 1 sind charakteristische Trends ersichtlich: so nehmen die  $T_1$  Zeiten mit sinkender Molekülgröße und Viskosität, mit Entfernung von der OH-Gruppe, mit Verdünnung und bei Deuteriumsubstitution zu.

Dieses Verhalten wird durch

- a) Annahme einer segmentalen Bewegung,
- b) Aufbrechen der H-Brücken bei Verdünnung,
- c) Analyse der Relaxationsmechanismen erklärt und durch
- d) Diskussion der  $T_1$ -Relaxationszeiten der homologen Äther

verifiziert.

ad a) Wie aus Tab. 1 ersichtlich, ist die Relaxationszeit der OH-Gruppen wesentlich geringer als die der Alkylwasserstoffe; außerdem steigt die

Sonderdruckanforderungen an a. o. Univ.-Professor Dr. H. Sterk, Institut für Organische Chemie, Universität Graz, Heinrichstraße 28, A-8010 Graz.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Tab. 1.  $T_1$  Relaxationszeiten der einzelnen Gruppen von Alkoholen und Äthern bei verschiedener Vol.-%-Konzentration in  $\text{CCl}_4$ .

Konz. in Vol.-%	100				5				1,5				0,5			
$\text{CH}_3\text{OH}$	8,7				7,7	9,0			9,0	16,6			16,4	21,6		21,0
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	5,9				5,1	3,3	11,1		7,1	7,0			14,9	13,4	17,2	18,1
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	3,0	2,9	2,3	1,5	6,8	7,2	4,4	4,4	10,9	11,7	9,9	9,6	13,6	14,2	14,2	13,7
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$	2,7	2,2	1,5	1,2	6,8	5,6	3,7	3,7	9,1	8,3	7,1	6,0	10,7	10,2	11,5	11,1
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$	1,8	1,1	0,7	0,7	4,6	3,5	2,6	2,5	5,8	5,2	5,1	5,3	6,5	5,8	6,8	11,5
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$	1,5	0,9	0,5	0,5	4,4	3,0	2,2	2,2	5,1	4,2	4,5	—	5,3	4,3	6,2	—
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$	1,2	0,6	0,4	0,4	4,2	2,4	2,0	2,0	4,4	3,2	3,1	—	4,4	3,3	4,3	—
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{OH}$	1,1	0,4	0,3	0,3	3,9	1,9	1,8	1,8	4,0	2,5	5,2	—	4,1	2,6	5,2	—
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	2,7				4,0	1,8	6,3		8,1	3,8	10,7		14,9	10,2	13,0	20,4
$(\text{CD}_3)_2\text{CHOH}$					9,1	2,4			10,3	7,5			17,6	11,8		—
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$	1,6	2,2	1,2	1,0	4,4	8,2	3,6	3,3	8,1	—	8,7	8,7	10,3	—	12,3	10,4
$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	1,4				1,2		5,3		5,1	11,1			15,3		12,4	15,7
$(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3\text{CH}_2)\text{COH}$	1,1	1,2	1,4	1,1	4,2	5,1	5,5	5,1	7,9	10,2	9,7	9,4	9,5	11,1	11,7	11,1
$\text{CD}_3\text{CH}_2\text{OH}$					5,9	3,6			8,7	8,3			16,7	13,0		—
$\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$	7,0				4,6		11,9		5,4	16,5			10,2	—		—
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	10,5	10,4	10,4	9,7	13,9	13,7	13,0	12,1	13,9	13,7	12,9	12,1	13,9	13,7	12,9	12,1
$\text{CH}_3\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	10,7	10,1	10,1	9,5	13,9	13,1	13,3	12,0	13,9	13,1	13,3	12,1	13,9	13,2	13,3	12,1
$\text{CH}_3\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	3,5	2,7	2,2	3,9	5,3	4,2	3,3	6,2	5,3	4,2	3,3	6,2	5,2	4,2	3,4	6,3

Unterschiedlichkeit proportional der Kettenlänge, so ist z.B. in Äthanol das Verhältnis  $T_1$ —Methylgruppe zu  $T_1$ —OH noch 1,8 in Dekanol aber bereits 3,7. Einer Verlängerung der Kette um 8  $\text{CH}_2$ -Gruppen entspricht eine Steigerung des Verhältnisses um 1,9 also 0,24/ $\text{CH}_2$ -Gruppe. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zu Alifaten für die [7, 8] vom Zentrum bis zum Ende der Kette eine Abnahme der  $t_c$ , die sich mit der Moleküllänge verstärkt, beschreiben.

Dieses Ergebnis zwingt zur Annahme, daß die OH-Gruppen der Alkohole durch H-Brücken in ihrer Bewegungsfreiheit eingeschränkt sind, sie wirken wie eine Verankerung (vergleiche dazu [6]). Die Kohlenstoffkette jedoch ist zu einer segmentalen Bewegung befähigt, deren Intensität mit der Entfernung vom Fixpunkt zunimmt. Auf Grund dieser unterschiedlichen  $t_c$  steigt der  $T_1$  Betrag mit der Entfernung von der OH-Gruppe, während gleichzeitig mit der Länge der Kohlenstoffkette die prozentuelle  $T_1$  Differenz zwischen OH- und  $\text{CH}_3$ -Gruppe wächst.

Neben der Unterschiedlichkeit des  $T_1$  Betrages innerhalb der einzelnen Alkohole zeigen die unverdünnten Alkohole eine deutliche Abnahme der  $T_1$ -Relaxationszeit mit steigendem Molekulargewicht. Dies wird einerseits durch die Viskositätszunahme, andererseits durch die Molekülgröße verursacht. Verdünnung mit  $\text{CCl}_4$  auf eine Konzentration von 5 Vol.-% führt zu einer praktisch konstanten Viskosität, der  $T_1$  Verlauf wird nunmehr allein durch die Größe des Moleküls bestimmt.

ad b) Mit weiterer Verdünnung steigen, wie erwartet werden kann, die  $T_1$  Zeiten wegen der Korrelationszeitverkürzung — H-Brücken brechen auf, Molekülradien kleiner — generell an; zugleich verschwindet der intermolekulare DD Term. Relaxationszeitbestimmend ist nur mehr die intramolekulare Wechselwirkung, da interne Rotationen auf Grund der hohen Rotationsbarrieren keinen SR Beitrag liefern. Eine Abschätzung des intermolekularen Terms wird bei den Äthern durchgeführt. Die Mobilitätsunterschiede der einzelnen Gruppen — bei Aufbrechen des verbrückten Alkoholsystems — sieht man innerhalb der Verdünnungsreihe, wenn man die  $T_1$  Zeit der Reinsubstanz in ein Verhältnis zur  $T_1$  Zeit bei größter Verdünnung setzt. Die prozentuelle Zunahme ist am OH am größten und sinkt von dort aus mit der Entfernung.

z. B.: n-Propanol

$T_1$	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$ (rein)	3,0	2,9	2,3	1,5
$T_1$	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$ (0,5 Vol.-%)	13,6	14,2	14,2	13,7
	$\frac{T_1 \text{ (verd.)}}{T_1 \text{ (rein)}}$	4,6	5,0	6,2	9,0

Außerdem charakterisieren Untersuchungen der  $T_1$  Zeiten den Abschirmungseffekt von Alkylgruppen und seinen Einfluß auf die H-Brückenbildung. So zeigt sich deutlich in den  $T_1$  Zeiten des Isomerenpaares n-BuOH und tert. BuOH, daß bei letzterem bereits innerhalb des untersuchten Verdünnungsbereichs die OH-Brücke quantitativ aufbricht (siehe Abbildung 1).

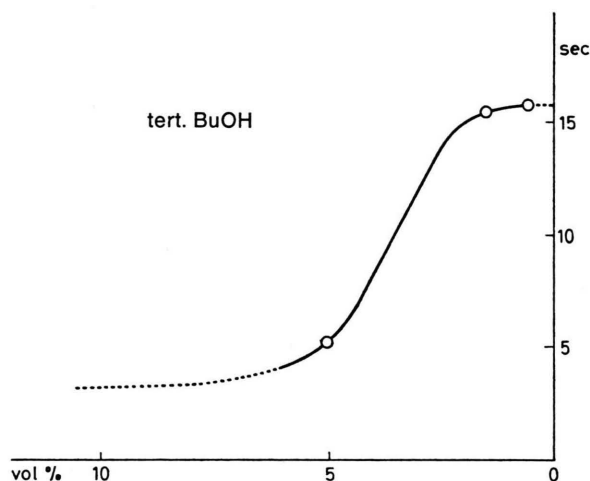
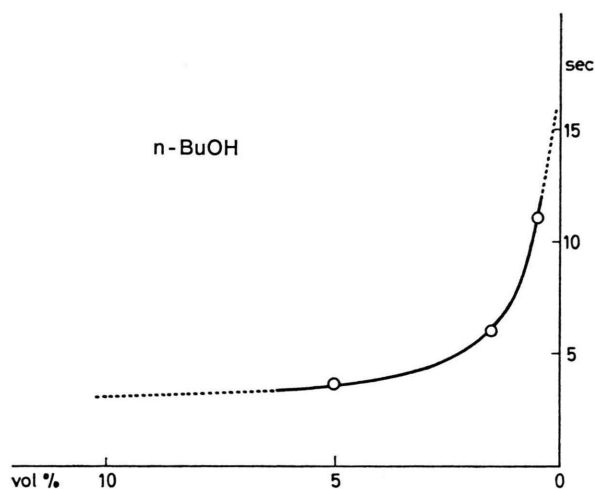


Abb. 1.  $T_1$  Relaxationszeiten der OH-Gruppen von n-BuOH und tert. BuOH in Abhängigkeit von der Vol-% Alkoholkonzentration in  $\text{CCl}_4$ .

$T_1$  Messungen sind somit nicht nur ein Weg zum Nachweis von H-Brücken, sondern stellen auch indirekt über Verdünnungsreihen ein Maß für die Brückenstärke dar.

Auch die Unterscheidung der inter- und intramolekularen Wasserstoffbrücken wird durch  $T_1$  Messungen ermöglicht (siehe Abbildung 2).

So findet man am Acetylaceton einen  $T_1$  Anstieg bedingt durch Viskositätsabnahme und Wegfall der intermolekularen Wechselwirkung bis zu einer Konzentration von 5 Vol.-%. Dann bleiben die  $T_1$  Werte konstant, da die stabilen intramolekularen H-Brücken vom Lösungsmittel nicht aufgebrochen werden können. Im Gegensatz dazu sind die

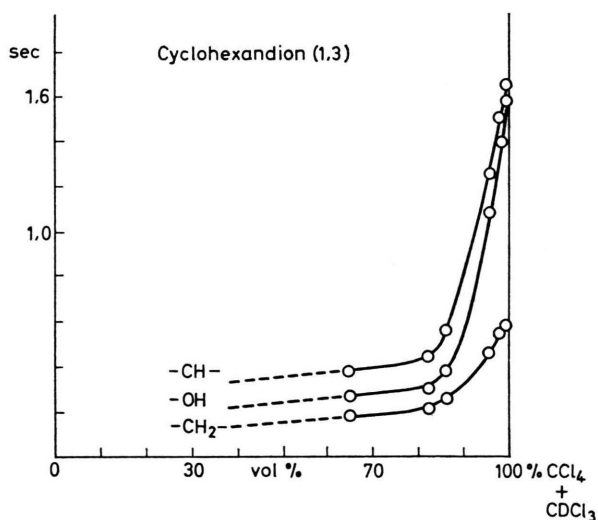
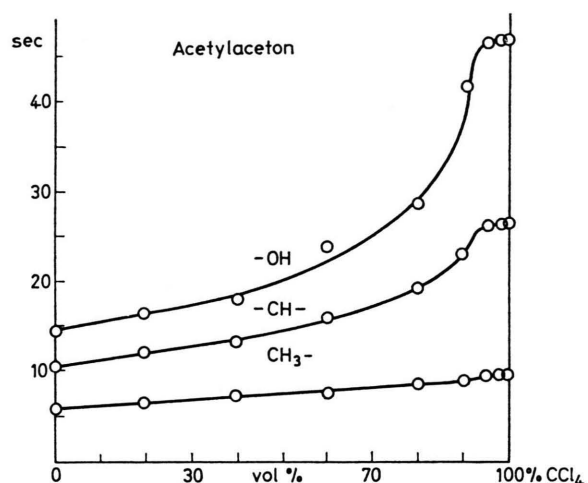


Abb. 2.  $T_1$  Relaxationszeiten von Acetylaceton und Cyclohexandion-1,3 in Abhängigkeit von der Vol-% Lösungsmittelkonzentration.

H-Brücken des Cyclohexandion-1,3 — die aus sterischen Gründen nur intermolekular ausgebildet werden können — durch Lösungsmittelmoleküle spaltbar, was im starken Steigen der  $T_1$  Werte bei großer Verdünnung zum Ausdruck kommt.

ad c) Wie bereits ausgeführt sind DD und SR, nach

$$1/T_1 = 1/DD + 1/SR$$

bestimmend für die Relaxationszeit. Die Abschätzung der diskreten Einflußnahme erfolgte zunächst durch Untersuchung deuterierter Verbindungen. Deuteriumkerne sind wesentlich ineffek-

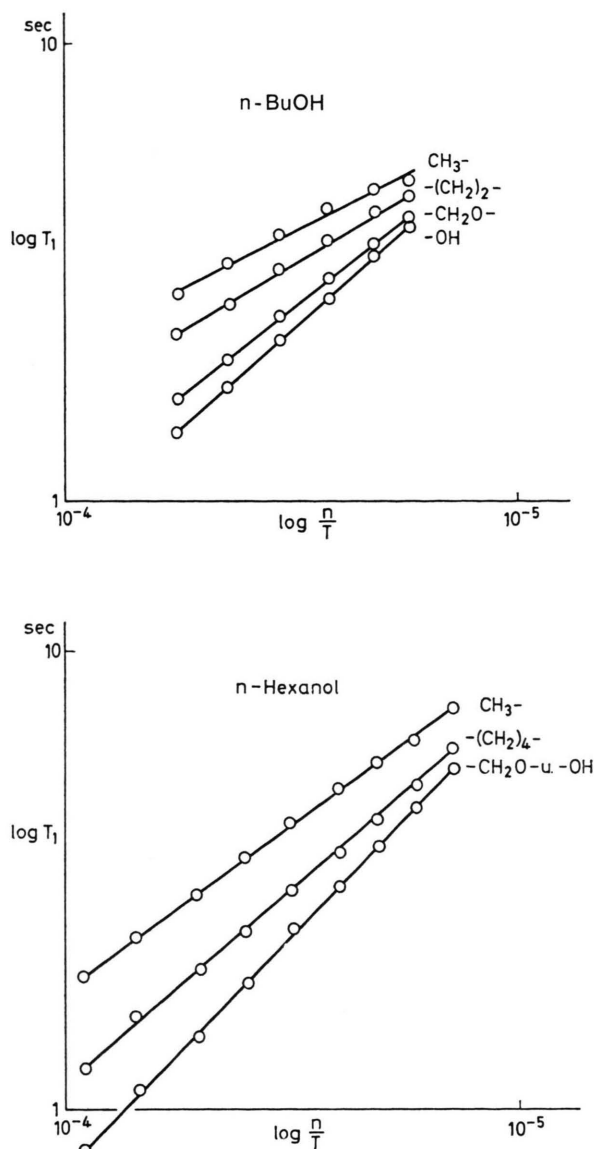


Abb. 3. Der Logarithmus der  $T_1$  Relaxationszeiten von n-BuOH und n-Hexanol ist in Abhängigkeit vom Logarithmus des Quotienten Viskosität durch absolute Temperatur aufgetragen.

tiver für DD Relaxation als Protonen, da die Größe des DD Terms vom Produkt der gyromagnetischen Konstanten abhängt (Wechselwirkung =  $1/24$ ). Durch gezielte Deuteriumsubstitution kann man die DD Beiträge einzelner Gruppen bestimmen. Deuterierung der Methylengruppe des Äthanol steigert die OH  $T_1$  um 39,4%, also pro H-Atom um 19,7%. Betrachtet man die  $T_1$  Zunahme an der Isopropanol OH-Gruppe nach Deuterierung der beiden Methylgruppen, so müßte sich auf Grund der

6fachen D Substitution ein Anwachsen der  $T_1$  Zeit um 118,2% ergeben. Tatsächlich findet man eine  $T_1$  Steigerung um 127,5% (dieser große Effekt am Isopropanol läßt gleichzeitig auf einen geringen Relaxationsbeitrag der SR Mechanismen schließen). Deuteriumsubstitution in  $\beta$ -Stellung wirkt sich nur wenig auf die  $T_1$  Zeiten aus. So wird durch Methylgruppendeuterierung in Äthanol die OH  $T_1$  Zeit um 0,3 sec und im Isopropanol um 0,6 sec verlängert.

Ergänzend zur Diskussion über den Beitrag der Relaxationsmechanismen wurden  $T_1$  Messungen bei variabler Temperatur durchgeführt. Dabei sollten sich DD Beiträge zur Gesamtrelaxation proportional der Temperatur, interne SR Anteile verkehrt proportional der Temperatur verhalten. Der lineare funktionale Zusammenhang in Abb. 3 beweist eindeutig die Proportionalität mit der Temperatur. Die Spin-Rotation einzelner Gruppen wirkt sich demnach nicht oder nur geringfügig auf die  $T_1$  Zeiten der untersuchten Substanzen aus.

ad d) Zur Erhärtung des oben angeführten sind die  $T_1$  Relaxationszeiten einer Reihe von Äthern untersucht worden. Dabei zeigt sich die vergrößerte Beweglichkeit an den Kettenenden in den langen  $T_1$  Zeiten der Methylgruppen, die Zunahme der  $T_1$  Zeiten bei Verdünnung beträgt jedoch nur 54% (bei Alkoholen bis zu 1500%) und erfolgt weiters isotrop, so daß jede Gruppe prozentuell denselben  $T_1$  Anstieg aufweist. Zwischen 5% und 0,5% Ätherkonzentration zeigen Äther keine  $T_1$  Zeit Änderung mehr.

Aus dem  $T_1$  Verhalten des Methyl-heptyl-äthers kann der intermolekulare DD Term ermittelt werden, da Reinsubstanz und verdünnte Lösung etwa dieselbe Viskosität aufweisen.

Der intermolekulare Term wird nach der Formel

$$R = 1/T_1 = 1/T(\text{intra}) + 1/T(\text{inter})$$

$$1/100 = 1/154 + 1/x$$

$$0,01 = 0,0065 + 0,0035$$

berechnet; da die  $T_1$  Zunahme bei Verdünnung 54% beträgt, ergibt sich der intermolekulare Beitrag zur Gesamtrelaxation  $R$  mit 35%.

### Experimenteller Teil

Sämtliche Messungen wurden auf einem HA-100D Kernresonanzgerät (Modifikation Firma DIGILAB)

durchgeführt. Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung gebührt Dank für die Gewährung von Projekt Nr. 1259 und Projekt Nr. 1798.

Die Bestimmung der  $T_1$  Zeiten (Probentemperatur 31 °C, entgast) erfolgte nach der konventionellen Pulssequenz  $(180^\circ-t-90^\circ-T)_n$ . Reproduzierbarkeit  $\pm 10\%$ .

- [1] R. O. Inlow, M. D. Joesten u. J. R. van Wazer, J. Phys. Chem. **79**, 2307 (1975).
- [2] L. Latanowicz u. Z. Pajak, Chem. Phys. Letters **38**, 166 (1976).
- [3] G. C. Levy, R. A. Komoroski u. R. E. Echols, Organic Magnetic Resonance **7**, 172 (1975).
- [4] B. M. Fung u. T. W. McGaughy, J. Chem. Phys. **65**, 2970 (1976).
- [5] T. C. Farrar u. E. D. Becker, Pulse and Fourier Transform NMR, Academic Press, New York 1971.
- [6] G. C. Levy, R. A. Komoroski u. J. A. Halstead, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 5456 (1974).
- [7] I. R. Lyster, Jr., H. M. McIntyre u. D. A. Torchia, Macromolecules **7**, 11 (1974).
- [8] C. Chachaty, Z. Wolkowski, F. Pirou u. G. Lukacs, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 951 (1973).