

Einflüsse para- und diamagnetischer Substanzen auf ^1H T_1 -Relaxationszeiten von Alkoholen

H. Sterk und J. Kalcher

Institut für Organische Chemie der Universität Graz

Z. Naturforsch. 33a, 373–376 (1978); eingegangen am 24. Januar 1978

Influences of Para- and Diamagnetic Substances on the ^1H T_1 -Relaxation-time of Alcohols

The homologous series of Alcohols from Butanol to Tetradecanol was investigated with para- and diamagnetic shift-reagents with regard to their influences on the ^1H relaxation-times. For the protons of the OH-, the CH_2-O -, and the $(\text{CH}_2)_n$ -groups, with increasing distance from the shift-molecule, a decreasing influence on the T_1 -relaxation times could be verified. The Methylgroups of the long-chained Alcohols show an inverse tendency which can be explained by paramagnetic and Dipole-Dipole-Interactions with neighbour-complexes.

The purely paramagnetic influence on the T_1 -relaxation times of the different protons may be obtained by subtracting the diamagnetic influence from the total.

Einleitung

Der Einfluß von dia- und insbesondere paramagnetischen Ionen auf die T_1 (Spin-Gitter)-Relaxationszeiten der ^1H in organischen Verbindungen ist schon lange bekannt und von Bloch, Hansen und Packard [1] bzw. in weiterer Folge von Bloembergen, Purcell und Pound [2] untersucht worden.

Das Hauptziel dieser Untersuchungen ist die Formulierung der T_1 -Änderungen der Wasserstoffe als Funktionen des magnetischen Moments, von Konzentration und elektronischer Struktur bzw. der Elektronen-Spin-Gitter-Relaxationzeit der Ionen oder der geladenen Komplexe gewesen.

Nur wenige systematische Studien wurden mit nicht-ionischen paramagnetischen Substanzen, die ebenfalls große Bedeutung haben, angestellt.

Unsere Untersuchung beabsichtigt, den Einfluß von äquivalenten Substanzen auf die Spin-Gitter-Relaxationszeiten von n -Alkoholen zu durchleuchten. Als Relaxationseffektoren wählten wir die beiden Lanthanidenkomplexe $\text{Pr}(\text{fod})_3\text{d}_{27}$ und $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{d}_{27}$ als para- und diamagnetische Protagonisten. Die Verwendung gerade dieser Effektoren resultiert aus der großen Bedeutung der beiden Substanzen als Shiftreagentien in der NMR-Spektroskopie.

Theoretisches

Die den Protonen zur Verfügung stehenden Relaxationsmechanismen können implizit nach (I) erfaßt werden [3],

$$(T_1)^{-1} = k E^2 f(\tau_c), \quad (I)$$

Sonderdruckanforderungen an ao. Univ.-Professor Dr. Heinz Sterk, Institut für Organische Chemie, Universität Graz, Heinrichstraße 28, A-8010 Graz.

wobei E als summarischer Energieterm für alle zur Relaxation beitragenden Mechanismen aufzufassen ist und $f(\tau_c)$ die Abhängigkeit der T_1 von der Korrelationszeit τ_c darstellt. Von allen bei Protonen prinzipiell möglichen Spin-Gitter-Relaxationsmechanismen spielen in der Substanzklasse der Alkohole lediglich die Dipol-Dipol-Wechselwirkung (DD) und die Spinrotation (SR) [4, 5] eine Rolle, so daß sich für reine und verdünnte Alkohole ergibt:

$$(T_1)^{-1} = (T_1^{\text{DD}})^{-1} + (T_1^{\text{SR}})^{-1}. \quad (\text{II})$$

Der Anteil des intermolekularen T_1 -Beitrages errechnet sich zu [6] :

$$(T_1)_{\text{inter}}^{-1} = \pi N_0 \hbar^2 \gamma^4 / 2 D a. \quad (\text{III a})$$

Unter der Benützung der Stokes-Einstein Beziehung $D = k T / 6 \pi \eta a$ erhält man:

$$(T_1)_{\text{inter}}^{-1} = 3 \pi^2 \gamma^4 \hbar^2 \eta N_0 / k T. \quad (\text{III b})$$

Tragen nun paramagnetische Ionen ebenfalls zur Relaxation bei, so läßt sich ihr Einfluß als intermolekulare Kern-Dipol-Wechselwirkung interpretieren (2), wobei in (III b) das Quadrat des Kernmomentes $3/(4 \gamma^2 \hbar^2)$ durch das effektive mittlere magnetische Momentquadrat μ_{eff}^2 des Elektrons am Ion zu ersetzen ist. Der Beitrag zu $1/T_1$ ergibt sich damit zu

$$(T_1)^{-1} = \frac{4 \pi^2 \gamma^2 \eta N_p \mu_{\text{eff}}^2}{k T}, \quad (\text{IV})$$

worin N_p die Zahl der paramagnetischen Moleküle oder Ionen pro cm^3 bezeichnet. Außer für sehr kleine Konzentrationen ist dieser Beitrag wesentlich größer als der Kern-Dipol-Anteil. Insbesonders wenn man die makroskopischen Konstanten einer Probe annähernd gleich hält, ändert sich nach (IV)



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 digitized 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.

der $1/T_1$ -Wert linear mit N_p . Abweichungen von diesem Verlauf, wie sie auch in unseren Untersuchungen festgestellt werden konnten, sind Ausdruck dafür, daß die Molekülbewegung in der Nähe der Shiftkomplexe* keine ideal Brown'sche ist.

Diskussion der Ergebnisse

In Tab. 2 sind die prozentualen T_1 -Relaxationszeiten der interessierenden H-Atome zusammengefaßt. Die Ergebnisse beziehen sich alle auf 10 Vol-Proz. Lösungen der Alkohole in CCl_4 und eine $\text{Pr}(\text{fod})_{3d_{27}}$ Konzentration von 0,06 Mol/l.

Tab. 1. Absolutbeträge der T_1 -Relaxationszeiten (sec) der untersuchten Alkohole. Sämtliche prozentualen Angaben der folgenden Tabellen leiten sich von diesen Werten ab.

Alkanol	CH_3	$(\text{CH}_2)_n$ a	CH_2 gem. b	OH
Propanol	6,2	5,9	4,1	3,5
Butanol	5,9	4,7	3,1	2,8
Hexanol	4,0	2,6	1,8	1,7
Octanol	3,8	2,2	1,7	1,7
Decanol	3,7	1,8	1,4	1,4
Dodecanol	3,4	1,5	1,3	1,3
Tetradecanol	3,2	1,3	1,2	1,2

a Die im Spektrum der CH_3 -Gruppe benachbarten, nicht aufgelöst erscheinenden CH_2 -Gruppe oder -Gruppen.

b Die zum OH geminale CH_2 -Gruppe.

Tab. 2. % T_1 -Relaxationszeiteniedrigung [$\text{Pr}(\text{fod})_{3d_{27}}$ c = 0,06 Mol/l].

Alkanol	CH_3	$(\text{CH}_2)_n$	CH_2 gem.	OH
Propanol	58,2	66,1	82,9	95,7
Butanol	52,6	56,5	78,3	94,8
Hexanol	46,3	24,0	72,2	94,1
Octanol	43,4	20,1	70,6	94,1
Decanol	60,2	17,4	68,1	95,3
Dodecanol	61,3	14,8	67,8	95,6
Tetradecanol	60,5	12,3	67,2	96,1

Im Vergleich dazu stellt Tab. 3 die analogen prozentualen Abnahmen für die $\text{Pr}(\text{fod})_{3d_{27}}$ Konzentration 0,02 Mol/l dar. Man erkennt sofort den qualitativ sehr ähnlichen Verlauf.

* Aus Shiftgrößen bzw. Kopplungskonstanten zwischen den Protonen der OH- und der geminalen CH_2 -Gruppe wurde geschlossen [7], daß die Komplexierung des Alkoholmoleküls an 1,3-Diketokomplexe von Lanthaniden derart erfolgt, daß OH- und CH_2 -Protonen annähernd eclipsed stehen.

Tab. 3. % T_1 -Relaxationszeiterniedrigung [$\text{Pr}(\text{fod})_{3d_{27}}$ c = 0,02 Mol/l].

Alkanol	CH_3	$(\text{CH}_2)_n$	CH_2 gem.	OH
Propanol	30,3	40,7	65,9	82,4
Butanol	25,8	31,5	62,7	86,2
Hexanol	21,3	18,2	59,2	85,3
Octanol	18,8	14,0	56,5	82,4
Decanol	52,6	8,5	52,3	84,6
Dodecanol	50,7	6,0	49,8	84,9
Tetradecanol	51,3	5,0	49,2	85,7

ad OH

Bei Betrachtung von Tab. 2 fällt auf, daß die T_1 -Abnahmen der OH-Gruppen, unabhängig von der Kettenlänge des Alkohols, praktisch gleich ausfallen. Dies ist auch zu erwarten, da die Komplexierung aufgrund der einander sehr ähnlichen OH-Polaritäten für jeden Alkohol, ob kurz oder lang, vergleichbar stark sein muß. Durch die räumliche Nähe von paramagnetischem Zentrum und Hydroxylgruppe muß die T_1 -Erniedrigung – vgl. (III a) – signifikant höher auftreten als bei allen anderen im Molekül vorhandenen Wasserstoffen. Außerdem zeigt sie sich auch weniger konzentrationsabhängig als bei den übrigen Protonen, da, unabhängig von der Alkoholmolekülgröße im Konzentrationsbereich von 0,02 Mol/l bis 0,06 Mol/l an Shiftkomplex, immer eine annähernd optimale Relaxation für das OH erreicht werden kann.

ad $O - \text{CH}_2$

Für die geminalen CH_2 -Gruppen läßt sich aus Tab. 2 ablesen, daß sie in jedem Falle die nach den OH größte prozentuale Abnahme aufweisen. Diese Tatsache erklärt sich einerseits aus der nahen (III a) räumlichen Lage zum paramagnetischen Zentrum, zum andern aus der schon erwähnten Kopplung mit der OH-Gruppe, wodurch sich ein großer Dipol-Dipol-Wechselwirkungsbeitrag ergibt. Es zeigt sich auch eine leichte Abhängigkeit vom Molekulargewicht derart, daß mit größer werdender Alkylkette die T_1 -Abnahme sinkt, wobei man aber bemerkt, daß dieser Effekt spätestens ab dem Decanol vernachlässigbar wird. Die Erklärung dieses Phänomens liegt in der durch die Komplexierung des Alkohols am Shiftreagens länger werden den Korrelationszeit τ_c , die aus der mit steigendem Molekulargewicht sinkenden Austauschgeschwindigkeit innerhalb und zwischen Alkohol-Shift-Komplexen resultiert (vergleiche auch [3]). Diese Ergebnisse korrelieren auch mit der Beobachtung, daß

das OH die bei weiten größte paramagnetische Verschiebung erfährt, gefolgt von der wesentlich kleineren der geminalen Methylengruppe (vergleiche auch [9] und [10]).

ad – (CH₂)_x –

Für den der Methylgruppe benachbarten Bulk von Methylengruppen stellt man mit steigendem Molekulargewicht eine krasse Abnahme des paramagnetischen Einflusses durch das Effektormolekül fest. Dieser Sachverhalt steht in Übereinstimmung mit der zunehmenden räumlichen Entfernung dieser Wasserstoffe vom Shiftzentrum und zeigt gleichzeitig, daß die Komplexierungstendenz (und damit verbundene sterische und motorische Beeinflussung) von unpolaren im Vergleich zu polaren Gruppen oder Ketten am Lanthanidenkomplex vernachlässigbar klein ist.

Tab. 4. % T_1 -Relaxationszeiteniedrigungen für verschiedene Pr(fod)₃d₂₇- bzw. Eu(fod)₂d₂₇-Konzentrationen im *n*-Hexan.

Pr(fod) ₃ d ₂₇ (Mol/l)	CH ₃ =CH ₂	Eu(fod) ₃ d ₂₇ (Mol/l)	CH ₃ =CH ₂
0,02	4,5	0,02	2,5
0,04	8,5	0,04	5,0
0,06	11,5	0,06	6,8

Tabelle 4, in der die prozentualen T_1 -Erniedrigungen für *n*-Hexan aufgeführt sind, dokumentiert dieses Faktum. (Hierbei unterscheiden sich in diesem Fall CH₃- und CH₂-Gruppen nicht in ihren T_1 -Abnahmen.)

ad CH₃

Ein anomales Verhalten bezüglich der Spin-Gitter-Relaxationszeitabnahme legen die Methylgruppen an den Tag. Ausgehend vom Propanol bis zum Octanol zeigen sie, wie erwartet, ein dem Methylenbulk völlig analoges Sinken des paramagnetischen Einflusses mit steigender Entfernung vom Shiftmolekül. Während die relaxierende Wirkung auf die CH₂-Gruppen vom Decanol bis zum Tetradecanol jedoch konstant niedrig bleibt, steigt sie bei der Methylgruppe des Decanol bis auf den Wert derjenigen des Propanol und hält bis zum Tetradecanol hin unvermindert an. Dabei fällt auch auf, daß der Absolutwert des Effektes innerhalb des Bereiches von 0,02 Mol/l bis 0,06 Mol/l Effektorkonzentration nicht wesentlich konzentrationabhängig scheint.

Da bei einer Konzentration von 0,02 Mol/l der mittlere Abstand zwischen zwei benachbarten Shiftzentren etwa 43 Å beträgt, kann man daraus schließen, daß die CH₃-Gruppen langkettiger, komplexierter Alkohole wieder in den paramagnetischen und Dipol-Dipol-Einflußbereich, diesmal benachbarter Shiftkomplexe, kommen. Daß dieser Effekt nicht rein paramagnetischer Natur ist, zeigt der Vergleich der Werte für Pr(fod)₃d₂₇ aus Tab. 3 mit denen äquivalenter Pr(DPM)₃ [bzw. Eu(DPM)₃] Konzentrationen (Tabelle 5). (Tabelle 5 stellt den Einfluß für eine Konzentration von 0,02 Mol/l Shiftreagens dar.)

Tab. 5. % T_1 -Relaxationszeiteniedrigung [Pr(DPM)₃ bzw. Eu(DPM)₃ $c=0,02$ Mol/l].

Alkanol	CH ₃	(CH ₂) _n	CH ₂ gem.	OH
Pr(DPM) ₃				
Butanol	13,8	21,8	54,3	88,6
Decanol	23,7	3,3	51,4	82,8
Dodecanol	23,5	0,0	50,2	82,4
Eu(DPM) ₃				
Butanol	2,0	3,2	18,4	41,5
Decanol	9,3	2,8	22,4	52,3
Dodecanol	8,8	0,0	17,9	50,5

Der Effekt auf die Methylgruppe ist deutlich schwächer ausgeprägt als beim fluorierten Komplex, jedoch decken sich die Ergebnisse qualitativ völlig mit denen der Vergleichswerte aus Tabelle 3.

Die Gesamtwirkung auf die CH₃-Gruppe setzt sich somit aus der Kern-Dipol-Wechselwirkung mit den F-Atomen und dem paramagnetischen Wechselwirkungsterm zusammen. Letzterer ergibt sich aus der Analyse der Werte fluorierter und unfluorierter Pr-Komplexe zu etw 50% – 60% des Gesamteffektes auf die Methylgruppe.

Die Einflüsse des diamagnetischen Eu(fod)₃d₂₇ auf die T_1 -Zeiten, an einigen Beispielen in Tab. 6 dargestellt, erweisen sich den paramagnetischen durchwegs analog. Auch in diesem Fall bieten sich der Methylgruppe mit zunehmendem Abstand vom diamagnetischen Zentrum immer schlechtere Relaxationsmöglichkeiten, die aber auch hier durch

Tab. 6. % T_1 -Relaxationszeiteniedrigung [Eu(fod)₃d₂₇ $c=0,06$ Mol/l].

Alkanol	CH ₃	(CH ₂) _n	CH ₂ gem.	OH
Butanol	13,1	17,3	42,6	74,6
Decanol	25,3	0,0	56,0	84,0
Tetradecanol	23,9	0,0	57,4	83,6

die oben erwähnte DD-Wechselwirkung bei den langkettigen Alkoholen wieder besser werden. Der Gesamteffekt beträgt aber verständlicherweise $[\text{Eu}(\text{fod})_3\text{d}_{27}]$ wegen Fehlen des Paramagnetismus nur etwa 40% – 50%.

Man kann nun versuchen, mit Hilfe des vorliegenden Materials den paramagnetischen Anteil an den T_1 -Relaxationszeiten niedrigungen vom Dipol-Dipol-Einfluß zu trennen. Subtrahiert man von den Werten in Tab. 2 die analogen der Tab. 6, so erhält man Größen, die als rein paramagnetischer Beitrag interpretiert werden können. Abbildung 1 stellt diesen paramagnetischen Einfluß entlang des jeweiligen komplexierten Alkoholmoleküls anhand der beiden Extremfälle Butanol und Tetradecanol dar. Die Werte der zwischen diesen liegenden homologen Alkohole finden sich in dem phasendiagramm-
artig umschlossenen Gebiet.

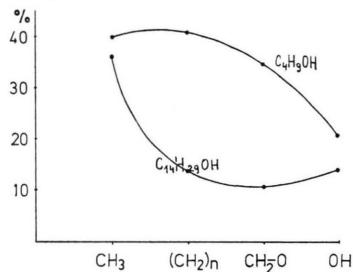


Abb. 1. % paramagnetischer Beitrag für die verschiedenen Protonengruppen.

Als Vergleich zu den vorangeführten Messungen, die alle mit entgasten Proben durchgeführt wurden, stellt Tab. 7 die Prozentualabnahmen zwischen entgasten und unentgasten Proben, also den Einfluß des Sauerstoffs auf das T_1 -Verhalten, dar.

Ein prinzipieller Unterschied im Vergleich zu den Shiftreagenseffekten ist schon aufgrund der Tatsache zu erwarten, daß im Falle des O_2 $\text{MG}_{\text{Effektor}}/\text{MG}_{\text{Alkohol}} < 1$ gilt, während dieser Quotient im anderen Fall 1 wesentlich übersteigt. Müssen sich also bei den Lanthaniden die Alkoholmoleküle um den Komplex gruppieren, so kann man beim Sauerstoff den Alkohol als stationär annehmen, um den sich die O_2 -Moleküle statistisch verteilen.

Tab. 7. % T_1 -Relaxationszeiten niedrigungen zwischen entgasten und nichtentgasten Proben.

Alkanol	CH_3	$(\text{CH}_2)_n$	CH_2 gem.	OH
Butanol	56,8	49,2	36,1	36,4
Hexanol	53,7	37,0	28,9	29,2
Decanol	49,6	31,9	25,0	25,0
Tetradecanol	41,3	24,3	23,1	22,5

Dieser Sachverhalt spiegelt sich (siehe Tab. 7) in der zunehmenden Nivellierung des Effekts auf alle Wasserstoffe, mit Ausnahme der CH_3 -Gruppen, wider. Außer beim Butanol, wo das Verhältnis $\text{CH}_3/(\text{CH}_2)_n = 3/2,6$, erfüllen die Werte die Bedingung $\text{CH}_3/(\text{CH}_2)_n = 3/2$, entsprechend den Erwartungen aufgrund des Protonenverhältnisses [3].

Experimentelles

Die praktische Durchführung der Messungen erfolgte auf einem HA-100D NMR-Spektrometer mittels $(180^\circ\text{-}\tau\text{-}90^\circ)$ Pulssequenzen [11]. Probenentgasung unter Durchleitung von reinem Stickstoff.

Alle Messungen, bei einer Temperatur von $T = 31^\circ\text{C}$ durchgeführt, sind mit einem mittleren Fehler von $\pm 6\%$ behaftet. Alle Proben waren ausnahmslos 10 Vol% in CCl_4 p.a.

Shiftkomplexe:

$\text{Pr}(\text{fod})_3\text{d}_{27} = \text{Pr}(1.1.1.2.2.3.3\text{-heptafluoro-7.7-dimethyl-}d_6\text{-4.6-octadione-}d_3)_3$;

$\text{Eu}(\text{fod})_3\text{d}_{27} = \text{Eu}(1.1.1.2.2.3.3\text{-heptafluoro-7.7-dimethyl-}d_6\text{-4.6-octadione-}d_3)_3$;

$\text{Pr}(\text{DPM})_3 = \text{Pr}(2.2.6.6\text{-tetramethylheptane-3.5-dionato})_3$;

$\text{Eu}(\text{DPM})_3 = \text{Eu}(2.2.6.6\text{-tetramethylheptane-3.5-dionato})_3$.

Alle von Merck Sharp & Dohme Canada Limited. Eingetragene Warenzeichen.

Danksagung

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

- [1] F. Bloch, W. W. Hansen u. M. E. Packard, Phys. Rev. **70**, 474 (1946).
- [2] N. Bloembergen, J. Chem. Phys. **27**, 572 (1957).
- [3] T. C. Farrar u. E. D. Becker, Pulse and Fourier Transform NMR, Academic Press, New York 1971.
- [4] P. S. Hubbard, Phys. Rev. **131**, 1155 (1963).
- [5] R. E. D. McClung, J. Chem. Phys. **51**, 3842 (1969).
- [6] J. A. Pople, W. G. Schneider u. H. J. Bernstein, High Resolution Magnetic Resonance, McGraw-Hill, Toronto-London 1959.
- [7] C. C. Hinckley, W. A. Boyd u. G. V. Smith, Tetrahedron Lett. **10**, 879 (1972).
- [8] N. Bloembergen, E. M. Purcell u. R. V. Pound, Phys. Rev. **73**, 679 (1948).
- [9] C. C. Hinckley, J. Am. Chem. Soc. **91**, 5160 (1969).
- [10] L. Ernst, Nachr. Chem. Techn. **18**, 459 (1970).
- [11] R. L. Vold, J. S. Waugh, P. M. Klein u. D. E. Phelps, J. Chem. Phys. **48**, 3831 (1968).