

Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 von Nitrilkohlenstoffen

H. Sterk, J. Kalcher, G. Kollenz und H. Waldenberger

Institut für Organische Chemie der Universität Graz

Z. Naturforsch. 34a, 375–379 (1979); eingegangen am 24. Januar 1979

Herrn Professor Dr. O. E. Polansky zum 60. Geburtstag gewidmet

Spin-Lattice-Relaxation Time T_1 of Nitrile Carbon-atoms

It is shown that in almost all nitrile carbon-atoms T_1 depends first of all on the inter- and/or intramolecular dipol-dipol-relaxation mechanism. Only acetonitrile, as is already known, shows a remarkable dependence on the spin-rotation-relaxation mechanism. This influence is strongly decreasing with an increasing number of atoms, specially hydrogen atoms, in the molecule. The significance of the correlation time τ is discussed extensively and the experimental results are verified by calculation of T_1 using the viscosity and the inertial moments as parameters.

Einleitung

Die Zahl systematischer Untersuchungen über die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 ist in den letzten Jahren stetig angestiegen [1–3]. Trotzdem muß aber festgestellt werden, daß insbesondere systematische Untersuchungen an quartären C-Atomen fehlen, ein Mangel der besonders bei der Abschätzung der Bedeutung von nicht dipolaren Relaxationswegen deutlich merkbar wird. Diese Unsicherheit bei Fehlen von bevorzugten Relaxationskanälen wird noch durch die Ergebnisse von Messungen an kleinen Molekülen und dem dadurch entstehenden Problem, wie weit diese Ergebnisse auf große Systeme transferierbar sind, erhöht. In der vorliegenden Arbeit wird die Charakteristik der einzelnen Relaxationswege für die Nitrilgruppe an einer weit gespannten Serie unterschiedlicher Moleküle diskutiert und die Unmöglichkeit der Extrapolation vom ersten Glied der homologen Carbonsäurenitrile aus demonstriert.

Untersuchungsergebnisse

Die Vermessung der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 an entgasten Proben nach der Inversion-Recovery-Methode [4] hat für die Serie homologer Carbonsäurenitrile sowie für die Cyanhydrine die in Tab. 1 aufgeführten Werte erbracht.

Diskussion der Ergebnisse

Die Aufschlüsselung der Ergebnisse kann, wie ersichtlich werden wird, vollständig im Bereich der

Sonderdruckanforderungen an ao. Univ.-Prof. Dr. Heinz Sterk. Es wird gebeten, womöglich Sonderdrucke zu bestellen statt die Arbeit zu kopieren.

0340-4811 / 79 / 0300-0375 \$ 01.00/0

Tab. 1. Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 für verschiedene Nitrile sowie für deren 50-proz. Mischung in CCl_4 oder Methanol.

	T_1 rein	T_1 50% CCl_4	T_1 50% Methanol
1 Azetonitril	37,5	48,5	39,1
2 d_3 -Azetonitril (99%)	41,4	49,8	41,2 49,1*
3 Azetonitril ^{15}N ^{13}C	34,6	47,5	—
4 Propionitril	48,7	51,9	50,0
5 Butyronitril	53,1	57,1	54,8
6 Caprylonitril	30,1	51,0	49,1
7 Benzonitril	51,8	60,6	54,7 62,4*
8 Phenylisocyanid	54,0	—	—
9 Formaldehydcyanhydrin	51,0	—	58,3
10 Azetaldehydcyanhydrin	38,6	—	52,5 54,6*
11 Azetoncyanhydrin	31,2	32,1	45,6
12 Azetoncyanhydrin- d_6 (80%)	38,2	40,1	53,8*
13 Propionaldehydcyanhydrin	26,1	29,5	38,2
14 Butyraldehydcyanhydrin	18,7	24,8	29,0
15 Formaldehydcyanhydrin-methyläther	41,1	65,1	34,2+
16 Cyanessigsäuremethylester	44,7	—	50,2

T_1 -Werte in Sekunden, mittlerer Fehler $\pm 5\%$ des Beitrages.

* Wert in d_4 -Methanol. + Assoziat mit Methanol.

Definitionen

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_1^{\text{DD}}} + \frac{1}{T_1^{\text{SR}}} + \frac{1}{T_1^{\text{CSA}}},$$

$$\text{i)} \quad \frac{1}{T_1^{\text{DD}}} = \frac{1}{T_1^{\text{DD,intra}}} + \frac{1}{T_1^{\text{DD,inter}}},$$

$$\frac{1}{T_1^{\text{DD,intra}}} = 2\gamma_i^2 \hbar^2 \left(3\gamma_i^2 \sum_j r_{ij}^{-6} + 2\gamma_f^2 (\hat{I}_f + 1) \frac{\hat{I}_f}{3} \cdot \sum_j r_{if}^{-6} \right) \tau_e \quad [5], \quad (1)$$

$$\frac{1}{T_1^{\text{DD}_{\text{inter}}}} = 2\pi\hbar^2\gamma_i^2 \frac{N}{a^2} \left(3\gamma_i^2 \sum_j r_{ij}^{-1} + 8\gamma_f^2(\hat{I}_f + 1) \frac{\hat{I}_f}{3} \cdot \sum_j r_{ij}^{-1} \right) \tau_t \quad (2)$$

$$\text{ii)} \quad \frac{1}{T_1^{\text{SR}}} = \frac{8\pi^2 kT}{3\hbar^2} \cdot \left[(C_{\parallel} I_{\parallel})^2 \frac{\tau_{\parallel}}{I_{\parallel}} + 2(C_{\perp} I_{\perp})^2 \frac{\tau_{\perp}}{I_{\perp}} \right] \quad (3)$$

$$\text{iii)} \quad \frac{1}{T_1^{\text{CSA}}} = \frac{2}{15} \gamma^2 H_0^2 (\sigma_{\parallel}^2 - \sigma_{\perp}^2) \tau_C \quad (4)$$

sowie der Festlegung für die Korrelationszeiten

$$\tau_C (\text{Rotation}) = \frac{4\pi a^3 \eta}{3kT} \quad (5)$$

$$\tau_t (\text{Translation}) = \frac{\pi a^3 \eta}{2kT} \quad (6)$$

$$\tau_{\text{SR}} (\text{Spin-Rotation}) = \tau_C \cdot \tau_{\text{SR}} = I/6kT; \\ \tau_C = \tau_{C_0} \exp \{E_a/kT\} \quad (7)$$

erfolgen. Es bedeuten: T_1^{DD} Dipol-Dipol-Relaxationszeit, T_1^{SR} Spin-Rotations-Relaxationszeit, T_1^{CSA} Relaxationszeit aus der Anisotropie der chem. Verschiebung, γ Gyromagnetische Konstante, \hat{I} Kernspin, C Spin-Rotationskopplungstensor, I Trägheitsmoment, σ chem. Verschiebung, H_0 stationäres Magnetfeld, τ_{\parallel} und τ_{\perp} Komponenten des τ_{SR} Tensors, a Molekülradius, η Viskosität.

ad i) Dipol-Dipol-Relaxationszeit. Der dipolare Relaxationsmechanismus stellt für alle Nitrile, mit Ausnahme des Azetonitrils, den zumindest gleichrangigen, in der Regel jedoch vor allem bei größeren Molekülen den günstigeren Relaxationsweg dar. Die für unterschiedliche Verbindungen, laut Tab. 1, beobachtbare Differenziertheit der Ergebnisse (siehe Cyanhydrine, Caprylonitril 6 sowie die Mischungen in CCl_4 oder Methanol) ist ausnahmslos ein Effekt der Korrelationszeit τ_C (5). So ist z.B. das Verhalten der Cyanhydrine eindeutig durch Annahme stabiler Dimerer korrelierbar; wie Abb. 1 zeigt, wird T_1 für die gesamte Serie der gemessenen homologen Cyanhydrinderivate eindeutig vom Radius der vorliegenden Dimeren [entsprechend (5)] determiniert.

Der Unterschied der Spin-Gitter-Relaxationszeit für Caprylonitril 6 und seine Mischungen in CCl_4 oder Methanol resultiert aus der starken Änderung der Viskosität.

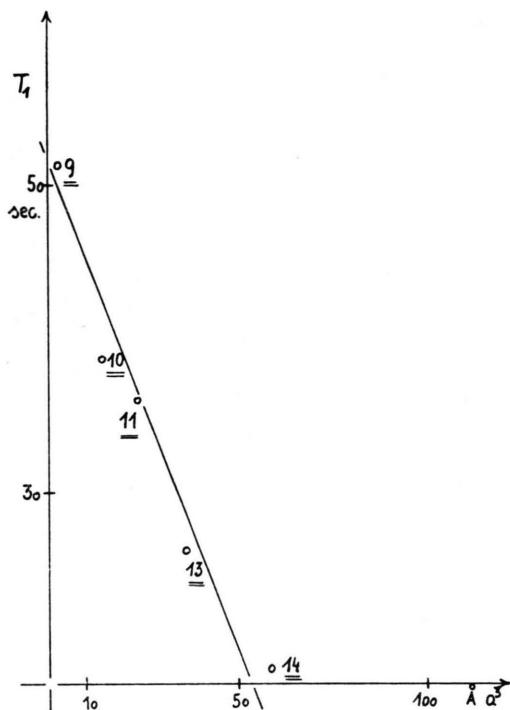


Abb. 1. Der mittlere Molekülradius a^3 der Verbindungen 9, 10, 11, 13 und 14 (vergleiche Tab. 1) ist gegen die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 aufgetragen.

Das Mischungsverhalten in Methanol ist gleichfalls über die Korrelationszeit τ_C [entsprechend (5) und (6)] erklärbar, wenn für die gemischten Verbindungen eine ideale Mischung und die Änderung der Viskosität nach dem Molenbruch angenommen wird. Mischungen mit CCl_4 inkorporieren zusätzlich zum Effekt der Viskositätsänderung noch den Rückgang des Beitrages, resultierend aus der intermolekularen Dipol-Dipolwechselwirkung. Dieses Fehlen schlägt sich in drastischen Erhöhungen (siehe Tab. 1, Spalte CCl_4) der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 nieder. Eine Ausnahme bilden hier scheinbar die Cyanhydrine. Sie sind jedoch in 50-proz. CCl_4 -Mischung noch dimer (siehe Tab. 2, 14) wohingegen in Methanol die Brücken aufge-

Tab. 2. Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis.

Verbindung	rein	50% CCl_4	1% CCl_4
5 Butyronitril	53,1	57,1	62,0
6 Caprylonitril	30,1	51,0	53,4
14 Butyraldehydycyanhydrin	18,7	24,8	50,1

brochen bzw. zum Methanol gebildet werden. In Tab. 2 wird an ^{13}C -markierten Nitrilen die Spin-Gitter-Relaxationszeiterhöhung für 1-proz. Lösungen aufgezeigt, um die Bedeutung intermolekularer Dipol-Dipol-Effekte für die Relaxation quartärer Kohlenstoffe zu veranschaulichen.

Die Parallelität der Ergebnisse unter Verwendung von d_4 -Methanol anstelle von Methanol — γ_D statt γ_H in (2) — mit den Resultaten in CCl_4 (Tab. 1) bestätigt gleichfalls die Signifikanz des intermolekularen Dipol-Dipolterms.

Wie aus (7) ersichtlich ist, besteht zwischen der Spin-Rotationskorrelationszeit τ_{SR} und der Korrelationszeit τ_C eine Verknüpfung über das Trägheitsmoment. Legt man in einem stark vereinfachenden Modell kugelförmige Körper zu Grunde ($\tau_{\parallel} = \tau_{\perp}$), so ist τ_{SR} in Abhängigkeit von der Temperatur entwickelbar.

Setzt man in (3)

$$\frac{1}{T_1^{\text{SR}}} = \frac{8\pi^2 kT}{3\hbar^2} \left[(C_{\parallel} I_{\parallel})^2 \frac{\tau_{\parallel}}{I_{\parallel}} + 2(C_{\perp} I_{\perp})^2 \frac{\tau_{\perp}}{I_{\perp}} \right]$$

für kugelförmige Moleküle ein

$$C_{\parallel} = C_{\perp}; \quad I_{\parallel} = I_{\perp}$$

und substituiert $\tau_C \tau_{\text{SR}} = I/6kT$ (7) sowie

$$\tau_C = \tau_{C_0} \exp\{E_a/kT\},$$

so ergibt sich

$$\frac{1}{T_1^{\text{SR}}} = \frac{2I^2C^2}{3\hbar^2\tau_{C_0}} \exp\{-E_a/kT\}.$$

Ersetzen von $2I^2C^2/3\hbar^2\tau_{C_0}$ durch a liefert

$$\ln(1/T_1^{\text{SR}}) = \ln a - E_a/kT.$$

Wird a so angesetzt, daß es den Kurvenanfang erfüllt (dies ist erlaubt, da a den Temperaturgang von T_1 nicht beeinflußt), so ergibt sich, unter Verwendung von

$$\begin{aligned} \hat{T}_1^{\text{SR}} &= a T_1^{\text{SR}}, \\ \ln \hat{T}_1^{\text{SR}} &= f/T, \quad \text{wenn } f = E_a/k. \end{aligned} \quad (8)$$

Da bei Temperaturänderungen η sich mitändern muß, muß obige Gleichung mit der Viskosität korrigiert werden, es ergibt sich

$$\ln \eta \hat{T}_1^{\text{SR}} = f/T. \quad (9)$$

Die Relaxationszeit wird als Funktion der Viskosität η und der Temperatur T erhalten. Wendet man (8) auf die Messungen von T_1 bei verschiedenen Temperaturen an und berücksichtigt, daß sich die

Tab. 3. Temperaturabhängigkeit von T_1^{SR} gemessen an Caprylonitril **6** sowie Butyraldehydehydyanhydrin **14** jeweils als 10-proz. DMSO-d_6 Mischung. Als η -Werte sind die Werte von DMSO angesetzt.

Caprylonitril 6			
$^{\circ}\text{C}$	T_1 gem.	η DMSO	$\ln \eta T_1^{\text{SR}}$
30°	29,0	1,733	3,91
60°	38,1	1,116	3,75
70°	47,8	0,950	3,81
80°	47,8	0,913	3,77

Butyraldehydehydyanhydrin 14			
$^{\circ}\text{C}$	T_1 gem.	η DMSO	$\ln \eta T_1^{\text{SR}}$
30°	33,1	1,733	4,05
60°	50,1	1,116	4,02
70°	60,1	0,950	4,04
80°	61,3	0,913	4,02

Temperaturabhängigkeit von $1/T_1^{\text{DD}}$ als $1/T_1^{\text{DD}} = Q\eta/T$, wobei Q nur temperaturunabhängige Größen enthält, schreiben läßt, so sieht man, daß durch die Viskositätskorrektur (9) $1/T_1^{\text{DD}}$ nur als konstanter nicht temperaturabhängiger Faktor eingeht. Ersetzt man in (9) \hat{T}_1^{SR} durch T_1 (gemessen), so ergibt die Abweichung von $E_a/k = 0$ bei Auftragung gegen $1/T$ den Spin-Rotationscharakter.

Das Verhalten von $1/T_1^{\text{SR}}$ bei Temperaturänderung zeigt für Caprylonitril **6** und Butyraldehydehydyanhydrin **14** den — innerhalb der Fehlergrenze — exakten Verlauf, entsprechend der Dominanz des dipolaren Relaxationsmechanismus.

ad ii) Spin-Rotations-Relaxationszeit. Für Azetonitril [13, 14] — und nur für dieses Nitril — muß als dominanter Relaxationskanal die Spin-Rotation angenommen werden. Messung von d_3 -Azetonitril rein sowie in Verdünnung mit Methanol, CCl_4 und d_4 -Methanol lassen in vergleichender Betrachtung mit Azetonitril stets nur einen geringfügig erniedrigten Wert für die Spin-Gitter-Relaxationszeit — entsprechend der, im deuterierten Fall gänzlich ausgeschlossenen, intermolekularen Dipol-Dipolwechselwirkung — erkennen. Die übrigen Nitrile weisen mit zunehmender Größe eine stark fallende Tendenz hinsichtlich der Spin-Rotations-Relaxation auf. Halten sich im Butyronitril **5** noch i) und ii) die Waage, so ist für Caprylonitril **6** ii) bedeutungslos. ^{15}N -Markierung trägt über $1/T_1^{\text{DD,intra}}$ (1) entsprechend dem Verhältnis der gyromagnetischen Konstanten ($\gamma_{\text{N}^{15}}, \gamma_C$) = 1/300 sec bei. Derselbe

Beitrag läßt sich auch für Anilin ($T_1 = 27,5$) und ^{15}N -Anilin ($T_1 = 25,3$) verifizieren. Die geringfügige Bedeutung von dipolaren Beiträgen für die Spin-Gitter-Relaxationszeit am Azetonitril **1** findet auch den erwarteten Niederschlag im nuklearen Overhauser Effekt (NOE) [15], dessen Wert für die effektive Intensitätszunahme laut der Definition

$$\hat{\eta} = \frac{(\text{Intensität mit Entkopplung})}{(\text{Intensität ohne Entkopplung})} - 1$$

zwischen 0 und 0,1 liegt. Im Vergleich dazu ist $\hat{\eta}$ NOE für Butyronitril **5** zwischen 0,2 und 0,3. Trotz des geringen Absolutbetrages sind die Werte signifikant (Signifikanz 0,1 $\hat{\eta}$) und demonstrieren eindeutig die bereits oben erwähnte Beteiligung dipolarer Mechanismen. Gleichzeitig wird aber auch hier die anfangs skizzierte Problematik quartärer C-Relaxationen (Fehlen effizienter Relaxationswege wie C—H Dipol-Dipolterm entsprechend $\hat{\eta}$ etwa 1,6) augenscheinlich.

ad iii) Die Anisotropie der chemischen Verschiebung als Relaxationsweg wird stark unterschiedlich beurteilt, wie z.B. die Arbeiten von McConnell [7] sowie von Noggle [12] erkennen lassen. Die von Flygare [16] aufgezeigte gemeinsame Wurzel läßt zur Zeit am besten die Diskussion von iii) nach

$$\sigma_{\text{Av}} = \sigma_{\text{Av}}^{\text{d}} + \frac{e^2}{6m c^2} \cdot \left(\frac{M_{xx} I_{xxC}}{e \hbar \mu_0 g_k} + \frac{M_{yy} I_{yyC}}{e \hbar \mu_0 g_k} + \frac{M_{zz} I_{zzC}}{e \hbar \mu_0 g_k} - 2 \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha}} \right)$$

als eine Effektverstärkung zu. σ_{Av} ist der Mittelwert der chemischen Verschiebung, $\sigma_{\text{Av}}^{\text{d}}$ der diamagnetische Mittelwert der chemischen Verschie-

bung, M_{xx} die Spinrotationskonstante entlang der x -Achse und I_{xx} das Trägheitsmoment entlang der x -Achse.

Im Falle der Nitrile erbringt die Anisotropie keinen Effekt. Zum Beweis für diese Annahme ist Phenylisocyanid **8** untersucht worden. In dieser Verbindung ist die Anisotropie, entsprechend der Struktur (Vertauschen von C und N), mindestens um den Effekt der Bindungslänge größer als im strukturisomeren Benzonitril **7**. Tatsächlich ist die Spin-Gitter-Relaxationszeit (siehe Tab. 1) im Phenylisocyanid länger und beweist dadurch das Fehlen oder die Ineffektivität des aus der Anisotropie resultierenden Relaxationskanals.

Zusammenfassung

Wenn, wie zu zeigen versucht wurde, das Verhalten der Spin-Gitter-Relaxationszeit von den Gln. (1), (2) und (3) unter Berücksichtigung von (5), (6), (7) auch für quartäre C determiniert wird, so muß eine Berechnung von T_1 auf Grund der erwähnten Formeln unter Verwendung der Viskosität η sowie der aus der Struktur errechenbaren Trägheitsmomente I zu einer Übereinstimmung führen.

Aus Tab. 4 ist ersichtlich, daß für die berechneten Verbindungen (Auswahlkriterien: bekannte Viskosität sowie eine in Hinblick auf die Trägheitsmomente nicht zu flexible Struktur) die gemessenen und berechneten Werte innerhalb der Meßfehlergrenze übereinstimmen und damit der gewählte Rahmen an Relaxationswegen für Nitrile unterschiedlichster Bauart zutreffend sein muß. Das Ausreihen von Benzonitril **7** und Phenylisocyanid **8** erklärt sich aus der für aromatische Systeme

Tab. 4. Nach (1), (2) und (3) unter Verwendung von (5), (6) und (7) berechnete, sowie die für die jeweilige Verbindung gemessene Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1 .

	ber.				gem.	
	T_1^{DD} intra	T_1^{DD} inter	T_1^{DD}	T_1^{SR}	T_1	T_1
Azetonitril 1 (50% CCl_4)	626,6	1697,5	457,6	59,9	52,9	48,5
Butyronitril 5 (50% CCl_4)	220,6	274,8	122,4	122,9	61,3	59,9
Phenylisocyanid * 8	909,7	231,0	184,2	179,0	90,7	54,0
Benzonitril 7	432,6	231,0	150,6	181,7	82,3	51,8
Butyraldehydcyanhydrin ** 14 (10% CCl_4)	154,2	171,9	81,3	286,2	63,3	48,2

* Phenylisocyanid wurde mit 1,1 cP festgesetzt.

** Die relativ starke Abweichung $T_1(\text{ber.}) - T_1(\text{gem.})$ resultiert zum überwiegenden Teil aus der Tatsache, daß die Mischung von **14** mit CCl_4 keine ideale ist und daher η nicht exakt bekannt ist.

häufig beobachtbaren Assoziationsstendenz. Verdünnung von Benzonitril auf 1% in CCl_4 liefert bei Extrapolation ein T_1 von 71 sec; Phenylisocyanid ist wegen seiner Reaktivität nicht mischbar.

Experimentelles, Berechnungen

Das Rechenprogramm in Fortran IV sowie die Synthesbeschreibung für die markierten Nitrile sind auf Anfrage erhältlich.

Zunächst wird für das interessierende Molekül der Trägheitstensor berechnet und auf Hauptachsen-Darstellung transformiert. Mit den berechneten Trägheitsmomenten werden nun die dipolaren Korrelationszeiten nach (5) und (6) ermittelt. Diese werden zur Berechnung nach (1)

und (2) für die Kalkulation der dipolaren Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 verwendet. Für (2) wird dafür zusätzlich — in Abhängigkeit vom jeweiligen Mischungssystem — ein mittlerer Molekülradius errechnet. Die Berechnung von T_1^{SR} erfolgt nach (3) unter Annahme von $(C_{\parallel}, I_{\parallel}, \tau_{\parallel} = C_{\perp}, I_{\perp}, \tau_{\perp})$. Die Spin-Rotations-Kopplungskonstante C stellt einen trägeitskorrigierten Wert dar, dessen Absolutwert am Hexadeuteroaceton gefittet ist.

Die Messungen wurden auf einem HA-100 D 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.

- [1] A. Allerhand, D. Doddrell u. R. Komoroski, *Chem. Phys. Lett.* **55**, 189 (1971).
- [2] M. Sass u. D. Ziessow, *J. Magn. Res.* **25**, 263 (1977).
- [3] H. Sternlicht, G. L. Kenyon, E. L. Packer u. J. Sinclair, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 199 (1971).
- [4] R. Freeman u. H. D. W. Hill, *J. Chem. Phys.* **53**, 4103 (1970).
- [5] H. S. Gutowsky u. D. E. Woessner, *Phys. Rev.* **104**, 843 (1956).
- [6] C. H. Wang, D. M. Grant u. J. R. Lyerla Jr., *J. Chem. Phys.* **55**, 4674 (1971).
- [7] P. S. Hubbard, *Phys. Rev.* **181**, 1155 (1963).
- [8] H. M. McConnell u. C. H. Holm, *J. Chem. Phys.* **25**, 1289 (1956).
- [9] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Harper and Row, London 1963, S. 124.
- [10] N. Bloembergen, E. M. Purcell u. R. V. Pound, *Phys. Rev.* **73**, 679 (1948).
- [11] J. A. Pople, W. G. Schneider u. J. H. Bernstein, *High-resolution Nuclear Magnetic Resonance*, McGraw Hill Co., New York 1959, S. 201.
- [12] T. C. Farrar u. E. D. Becker, *Pulse and Fourier Transform NMR*, Academic Press, New York 1971, S. 57 und S. 64.
- [13] T. K. Leipert, J. H. Noggle u. K. Gillen, *J. Magn. Res.* **13**, 158 (1974).
- [14] E. von Goldammer, H. D. Lüdemann u. A. Müller, *J. Chem. Phys.* **60**, 4590 (1974).
- [15] J. H. Noggle u. R. E. Schirmer, *The Nuclear Overhauser Effect*, Academic Press, New York 1971, S. 20–40.
- [16] W. H. Flygare u. J. Goodisman, *J. Chem. Phys.* **49**, 3122 (1968).