Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 31 (1958)
Heft: VII

Artikel: Kernmagnetische Resonanzstudien der Bortrifluoridkomplexbildung
Autor: Diehl, P.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-112929

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 22.01.2026

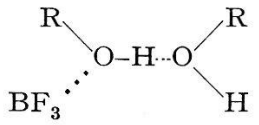
ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Kernmagnetische Resonanzstudien der Bortrifluoridkomplexbildung

von **P. Diehl**
Physikalisches Institut der Universität Basel

(26. VIII. 58)

Zusammenfassung. Untersuchungen der Verschiebung von OH-Protonenresonanzen als Funktion der BF_3-Konzentration in BF_3-Alkoholkomplexen zeigen die Existenz von Mono- und Dikomplexen und bestätigen die kürzlich für die Dikomplexe vorgeschlagene Struktur:



Zwischen verschiedenen BF_3-Komplexen findet u. a. ein Austausch von BF_3-Gruppen statt. Die Abhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit von der BF_3-Konzentration und der Temperatur wird untersucht. Für den Austausch von BF_3 zwischen BF_3CH_3OH und $BF_3C_2H_5OH$ ergibt sich eine Aktivierungsenergie von $7{,}3 \pm 1$ kcal/Mol.

Die chemischen Bestandteile des Systems H_2O–BF_3 werden als die Moleküle HBF_4, HBF_3OH, $HBF_2(OH)_2$ und $HBF(OH)_3$ identifiziert. Zwischen diesen findet ein F-Austausch statt.

Im theoretischen Teil werden explizite Beziehungen zwischen der mittleren Verweilzeit τ eines Kerns in einem Molekül, das sich an einem chemischen Austausch beteiligt, und den aus den Spektren leicht zu entnehmenden Grössen, wie Amplituden, Linienbreiten und Linienverschiebungen, hergeleitet.

1. Einleitung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit dem Einfluss von chemischen Austauschvorgängen auf kernmagnetische Resonanzspektren (NMR-Spektren). In der nachfolgenden Einführung wird deshalb eine kurze Zusammenfassung der wichtigsten Grundbegriffe und Zusammenhänge gegeben, die für das Verständnis der Untersuchung notwendig sind.

1.1. Die Relaxationszeiten

Bei der Herleitung der BLOCHschen Gleichungen[1]), die auf klassischen Überlegungen basieren, stösst man auf Grössen, die sich wohl klassisch begründen lassen, deren Beträge aber nur aus quantentheoretischen

Rechnungen folgen. Es sind dies: T_1, die thermische oder longitudinale Relaxationszeit, und T_2, die transversale Relaxationszeit. Die Bezeichnungen longitudinal und transversal kommen daher, dass T_1 das Verhalten der makroskopischen Magnetisierung einer Probe in einer zum angelegten statischen Magnetfeld H parallelen Richtung beschreibt, während T_2 die entsprechende Aussage über die Magnetisierung senkrecht zu H macht.

T_1 ist eine charakteristische Zeitkonstante für die Abkühlung eines Spinsystems auf die Gittertemperatur infolge Wechselwirkungen mit der Umgebung. (Diese Umgebung wird im festen und flüssigen Zustand als «Gitter» bezeichnet.) Die Spintemperatur ist dabei durch das BOLTZMANNsche Verteilungsgesetz definiert. Die Besetzungszahl eines Niveaus geht proportional $e^{m\mu H/IkT}$ (m = magnetische Quantenzahl; μ = magnetisches Moment; I = Kernspin).

Wird ein Spinsystem, dessen Energieniveaus nach BOLTZMANN besetzt sind, aus einem Magnetfeld H plötzlich in ein verschiedenes Magnetfeld H' gebracht, so finden Übergänge zwischen den Niveaus statt, und das System nähert sich dem neuen durch H' gegebenen Gleichgewichtszustand exponentiell mit der Zeitkonstante T_1.

T_2 stellt ein Mass für die Aufenthaltsdauer eines Spins in einem Zustand, der durch eine bestimmte Quantenzahl charakterisiert ist, dar, soweit diese Dauer durch reine Spin-Spin Wechselwirkung begrenzt ist. Die Relaxationsvorgänge, die durch T_2 charakterisiert sind, bringen keine Energieänderung des Spinsystems mit sich. Es findet keine Energieübertragung zum Gitter statt.

Klassisch lässt sich T_2 als die Zeit deuten, nach der zwei ursprünglich in Phase präzedierende Kernmomente ihre Phasenbeziehung verlieren.

Jeder Relaxationsprozess, der zu T_1 beiträgt, ändert auch T_2. Die Abkühlung des Spinsystems, die durch Übergänge zwischen den Niveaus stattfindet, bringt einen Verlust der Phasenbeziehung mit sich. Hingegen hat der Verlust der Phasenbeziehung keinen Einfluss auf die Energie, d. h. nicht alle Relaxationsprozesse, die T_2 bestimmen, beeinflussen T_1. Daraus folgt allgemein:

$$T_2 \leqq T_1 .$$

Die Beträge von T_1 und T_2 lassen sich mit Hilfe bestimmter Modellvorstellungen berechnen. Schon kurz nachdem die grundlegenden Arbeiten[1][2]) über die kernmagnetische Resonanz erschienen waren, hat BLOEMBERGEN[3]) solche Modelle entwickelt. Er stellt fest, dass in Flüssigkeiten die BROWNsche Bewegung für die Relaxationsvorgänge verantwortlich ist. Sie hat zur Folge, dass am Ort eines Kerns ein rasch wechselndes zusätzliches magnetisches Feld, hervorgerufen durch bewegte

Nachbardipole, entsteht. Entwickelt man dieses statistisch sich verändernde Störfeld nach FOURIER, so erhält man ein breites Frequenzband mit einer oberen Grenzfrequenz. Im allgemeinen, d. h. für nicht zu viskose Flüssigkeiten, enthält dieses Frequenzband auch eine Komponente der LARMOR-Frequenz ω_0. Diese Komponente erzeugt Übergänge, gleich wie das eingestrahlte Hochfrequenzfeld, und ermöglicht damit den Wärmekontakt mit dem Gitter.

Wie bereits erwähnt, ist T_2 ein Mass für die Erhaltung einer Phasenbeziehung unter den Kernspins. Befinden sich nun zwei Kerne in verschiedenen Feldern H_0 bzw. H' und besteht ursprünglich eine Phasenbeziehung zwischen den beiden LARMOR-Präzessionen, so geht diese verloren, weil die Präzessionsfrequenzen $\omega_0 = \gamma H_0$ und $\omega' = \gamma H'$ verschieden sind

$$\left(T_2^* = \frac{1}{\omega_0 - \omega'} = \frac{1}{\gamma(H_0 - H')}\right).$$

Auf diese Weise kann die Feldinhomogenität durch eine Relaxationszeit T_2^* ausgedrückt werden, die zusammen mit T_2 und T_1 die Linienbreite beeinflusst. Alle drei Relaxationsprozesse bestimmen die Lebenszeit eines Spinzustandes. Für $I = 1/2$ gilt:

$$\text{Linienbreite } \Delta = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{2\,T_1} + \frac{1}{T_2^*}.$$

Der Faktor 1/2 beim Beitrag von T_1 zur Linienbreite ist folgendermassen zu erklären:

Für den Abkühlprozess ist die Differenz der Besetzungszahlen zwischen dem oberen und dem unteren Niveau massgebend. Diese Differenz ändert sich bei jedem Übergang um den Wert 2. Deshalb ist T_1 durch die Beziehung $T_1 = 1/2W$ gegeben (W = mittlere Übergangswahrscheinlichkeit). $W = 1/2T_1$ beschränkt wie $1/T_2$ und $1/T_2^*$ die Lebensdauer eines Zustands und trägt damit zur Linienbreite bei.

Aus der Bemerkung über den Verlust der Phasenbeziehung zwischen präzedierenden magnetischen Momenten durch eine räumliche Feldinhomogenität können weitere Schlüsse über den möglichen Mechanismus des T_2-Relaxationsprozesses gezogen werden. Da nach Ablauf der Zeit T_2^* zwei in verschiedenen Feldern sich befindende Kerne die Phasenbeziehung zwischen ihren Larmorpräzessionen verloren haben, genügt eine gleich grosse lokale zeitliche Feldschwankung der Dauer T_2^*, um die Phasenbeziehung unabhängig von der Feldinhomogenität zu zerstören. Derartige Schwankungen sind in Flüssigkeiten durch die BROWNsche Bewegung von magnetischen Dipolen möglich. Während aus dem FOURIER-Spektrum des Störfelds die Komponente ω_0 der LARMOR-Frequenz für T_1 wesentlich ist, bestimmen die viel langsameren Schwankungen der Frequenz $\omega \leqq 1/T_2$ die Grösse von T_2.

Ähnlich wie die beschriebenen Störungen des Spinsystems durch statistische Feldschwankungen, hervorgerufen durch Nachbardipole, wirken sich z. B. paramagnetische Verunreinigungen in Flüssigkeiten aus.

Besitzen die betrachteten Kerne ein Quadrupolmoment, so ist ein weiterer Relaxationsprozess wegen der Kopplung zwischen Kernquadrupolmoment und statistisch sich verändernden lokalen elektrischen Feldgradienten möglich[4][5].

Kürzlich wurde eine weitere Relaxationsmöglichkeit durch statistische Schwankungen in der Anisotropie der chemischen Abschirmung beschrieben[6].

Eine Anwendung von makroskopisch geordneter Bewegung zur Beeinflussung der NMR-Spektren wird in der sogenannten rotierenden Probe verwirklicht, die das Auflösungsvermögen der NMR-Spektrometer erhöht[7]. Die Funktion dieser rotierenden Probe ist einfach zu verstehen, wenn man sich an den Beitrag einer Feldinhomogenität zur Linienbreite und dessen Zusammenhang mit der Relaxationszeit T_2^* erinnert.

Zwei Kernspins in verschiedenen Feldern verlieren nach Ablauf von T_2^* ihre Phasenbeziehung. Werden sie nun vor diesem Zeitpunkt räumlich vertauscht, dann wird der ursprünglich rascher präzedierende Kern gebremst, der langsamere beschleunigt. Die Phasenbeziehung bleibt erhalten. Der Feldunterschied wirkt sich in der Folge nicht als Linienverbreiterung aus. Beide Kerne verhalten sich, wie wenn sie sich in einem «mittleren» Feld befinden würden. Für die Rotationsfrequenz folgt die Bedingung, dass sie grösser sein muss als die Feldinhomogenität gemessen in Hz (für Protonen entspricht 1 Milligauss etwa 4,26 Hz).

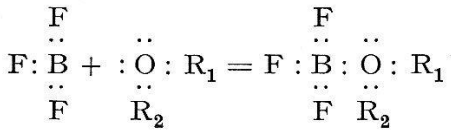
Die hochauflösende kernmagnetische Resonanz gestattet, chemische Austauschvorgänge und innere Bewegungen in Molekülen zu beobachten[8][9]. Es treten in diesem Fall ähnliche Effekte auf wie bei der rotierenden Probe. Allerdings sind die Bewegungen statistisch, so dass eine mittlere Verweilzeit τ in einem Zustand für die Beeinflussung der Spektren massgebend ist. Der Vorteil der NMR-Spektroskopie für das Studium derartiger kinetischer Probleme besteht darin, dass Austauschfrequenzen im Bereich von ca. 1 bis 10^4 Hz in chemischen Gleichgewichten auf einfache Art und Weise gemessen werden können. Solche Austauschvorgänge sind mit andern Mitteln nicht messbar.

1.2. Das Problem der Molekülverbindung

Ähnlich wie die Wasserstoffbrückenbindung stellt die Molekülverbindung ein noch nicht vollständig gelöstes Problem dar. In beiden Fällen wird für eine umfangreiche und unterschiedliche Gruppe von Bindungstypen ein ungenügend festgelegter Begriff verwendet.

Anlagerungsverbindungen können einerseits durch Bindungen über einsame Elektronenpaare, d. h. durch Auffüllung des LEWIS-Oktetts beschrieben werden[11]).

Z.B.

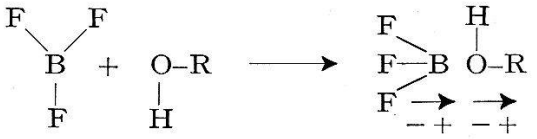


BRIEGLEB[10]) nimmt eine durch rein VAN DER WAALSsche Kräfte bewirkte Bindung an.

Zwischen den extremen Fällen einer kovalenten und einer rein VAN DER WAALSschen Bindung sind kontinuierliche Übergangszustände möglich, die unter dem Begriff «Molekülverbindung» zusammengefasst werden.

1.3. Die BF_3-Molekülverbindungen

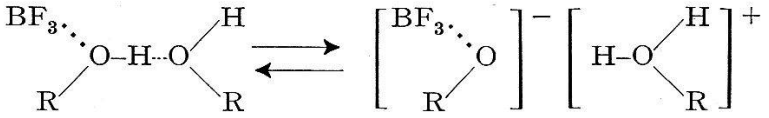
Die in Abschnitt 1.2 gemachten Aussagen lassen sich auf den speziellen Fall der BF_3-Molekülverbindung übertragen. Die Bindung kann man sich folgendermassen vorstellen:



Durch Einfluss des Partnermoleküls wird das ursprünglich ebene BF_3-Molekül deformiert. Das B-Atom rückt aus dem Schwerpunkt der 3 F-Atome heraus. Ein Dipol (in der Figur durch Pfeil angedeutet) entsteht, der das angelagerte Molekül deformieren und polarisieren kann. Eine Alkohol-OH-Gruppe z. B. wird durch BF_3-Anlagerung äusserst reaktionsfähig. Sie bildet infolge eines verstärkten Dipolmomentes bevorzugt Wasserstoffbrücken oder dissoziiert H-Ionen ab. Man erhält eine starke Säure, eine sogenannte Ansolvosäure. Die Erhöhung der Reaktionsfähigkeit durch BF_3-Anlagerung und die Möglichkeit zu einer Polymerisation hat zur Folge, dass nur mit einfacheren Molekülen stabile Molekülverbindungen existieren. So sind z. B. BF_3-Alkoholkomplexe mit sekundären Alkoholen labil und zerfallen u. a. in Olefine und BF_3-Hydrate[11]). Ausgehend von den Olefinen ist in der Folge eine Polymerisation möglich.

Obschon die BF_3-Molekülverbindung schon sehr lange bekannt ist, haben erst neuere Arbeiten einen Einblick in ihre Struktur gegeben.

HEIN[11]) stellt fest, dass die BF_3-Alkoholdikomplexe einerseits angesichts ihrer hohen Acidität als Oxoniumsalze aufzufassen seien. Andererseits deute die Tatsache, dass solche Komplexe flüssig und leicht destillierbar sind, darauf hin, dass ein Gleichgewicht der folgenden Art existiere:



R = H, CH_3, C_2H_5 usw.

*

Ausgedehnte elektrochemische Untersuchungen von GREENWOOD und MARTIN[12]) bestätigen diese Auffassung und führen durch Identifizieren der Elektrolysenprodukte zu den folgenden Strukturformeln und durch Leitfähigkeitsmessungen zu den Ionisationsgraden der reinen flüssigen Komplexe

		Ionisationsgrad
BF_3-Monomethanolat	$H^+ [BF_3OCH_3]^-$	2,22%
BF_3-Dimethanolat	$[CH_3OH_2]^+ [BF_3OCH_3]^-$	7,34%
BF_3-Monohydrat	$H^+ [BF_3OH]^-$	10,5 %
BF_3-Dihydrat	$[H_3O]^+ [BF_3OH]^-$	17,2 %

Die vorliegenden NMR-Studien befassen sich hauptsächlich mit den stabilen Molekülverbindungen des BF_3 mit Methyl- und Äthyl-Alkohol und mit H_2O. Von allen diesen Komplexen sind zwei Formen bekannt, nämlich die Molekülverbindung von einem BF_3-Molekül mit einem oder mit zwei Partnermolekülen. Allgemein sind die letztgenannten Komplexe stabiler. Sie sind im Vakuum destillierbar, während die 1:1-Komplexe sich zersetzen.

2. Experimentelle Ergebnisse

2.1. Das Spektrometer

Die NMR-Spektren wurden mit Hilfe eines Spektrometers aufgenommen, dessen Magnet von der Firma Varian Associates stammt. Der elektrische Teil wurde selber hergestellt und unterscheidet sich nicht wesentlich von konventionellen Ausführungen. Die Resonanzfrequenz beträgt für *F*- und *H*-Resonanz 34,2 MHz. Die zugehörigen Magnetfelder sind 8040 Gauss für *F* und 8540 Gauss für *H*. Das Auflösungsvermögen der Apparatur ist ungefähr 10^{-7}. Da die durchgeführten Messungen eine Veränderung der Probentemperatur verlangten, wurde in den Messkopf ein Dewargefäss gebracht, das eine genügende Temperaturstabilität und Variabilität ermöglichte. Der Messkopf ist vom BLOCHschen Typ und entspricht im Aufbau einem bereits beschriebenen[13]). Die Messungen der Linienverschiebung werden mit Hilfe einer Tonfrequenz geeicht, die, dem Modulationsfeld überlagert, Seitenbandresonanzen erzeugt. Die Genauigkeit der Messungen beträgt ca. $\pm$ 3 Hz.

2.2. Ergebnisse der Protonenresonanz

Durch die Anlagerung von BF_3-Molekülen an organische Moleküle findet, wie oben beschrieben, eine Polarisierung der Moleküle statt. Die Ladungsverschiebung wird in NMR-Spektren als Linienverschiebung (chemische Verschiebung) sichtbar.

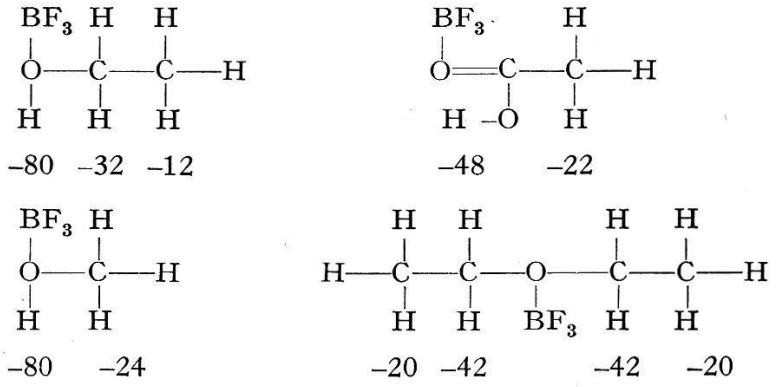


Fig. 1
Relative Verschiebung in Hz von Protonenresonanzen in reinen BF_3-Komplexen. Die angegebenen Verschiebungen sind gegenüber den entsprechenden Resonanzen der nicht substituierten Verbindungen gemessen.

Fig. 1 zeigt einige Fälle von Linienverschiebungen, die infolge einer BF_3-Anlagerung auftreten. Besonders stark macht sich die Ladungsverschiebung bei Atomgruppen bemerkbar, die sich nahe beim angelagerten BF_3-Molekül befinden. Obschon die durch BF_3-Anlagerung induzierten relativen chemischen Verschiebungen der Resonanz der CH_2- und CH_3-Gruppen in Äther grösser sind als in Alkohol, ist doch in beiden Fällen die Differenz der Verschiebung zwischen den beiden Gruppen ungefähr dieselbe. Es findet eine Aufweitung des Abstandes zwischen der CH_2- und CH_3-Linie um ungefähr 20 Hz statt. Dass die polarisierende Wirkung der BF_3-Gruppe sehr stark sein muss, erkennt man daran, dass sie sich über mehrere Glieder eines Moleküls erstrecken kann.

Mischt man BF_3-Ätherat mit Äther, so wird die in Fig. 1 angegebene relative Linienverschiebung proportional der Verdünnung kleiner. Es treten nicht, wie man vielleicht erwarten würde, zwei CH_2-Linien auf, die eine vom Äther im Gemisch und die andere vom BF_3-Ätherat. Diese Tatsache deutet darauf hin, dass in einem derartigen Gemisch Austauschvorgänge stattfinden. Das BF_3-Molekül scheint sich nur kurze Zeit an ein bestimmtes Äthermolekül zu binden. Die Austauschtheorie (siehe Abschnitt 3.1 ff.) zeigt, dass in einem solchen Fall bei genügend raschem Austausch nur eine einzige Resonanzlinie im Schwerpunkt der einzelnen Resonanzen auftritt. Genügend rasch heisst, dass die Aufenthaltszeit τ des BF_3-Moleküls im Komplex kürzer sein muss als der reziproke Wert des Linienabstands multipliziert mit der Grösse $\sqrt{2}$, also $\tau \leqq \sqrt{2}/\delta\omega$.

Der gemessene Unterschied in der relativen chemischen Verschiebung der CH_2-Protonenresonanzen von 42 Hz zwischen Äther und BF_3-Ätherat führt zum Schluss, dass ein BF_3-Molekül sich im beschriebenen Komplex bei Zimmertemperatur im Mittel nicht länger als 5×10^{-3} s aufhält, vorausgesetzt, dass nur der BF_3-Austausch für die beobachtete Linienverschiebung bei Verdünnung von BF_3-Ätherat mit Äther verantwort-

lich ist. Während das Protonenspektrum so eine Möglichkeit gibt, eine untere Grenze der Austauschfrequenz festzulegen, gibt erst die Auswertung der Fluor-NMR-Spektren genaue τ-Werte.

Besonders empfindlich auf strukturelle Veränderungen ist die OH-Gruppe. Die starke Verschiebung der OH-Protonenlinie in Abhängigkeit der BF_3-Konzentration erweist sich als auffälligste Erscheinung in den Spektren der BF_3-Komplexe.

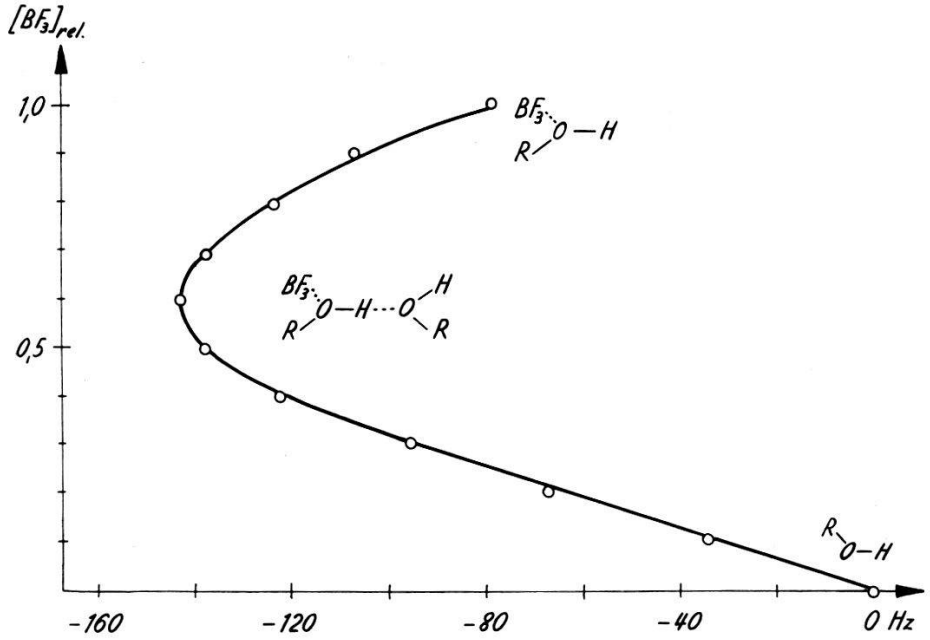


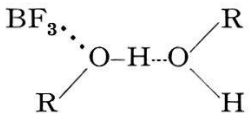
Fig. 2

Verschiebung der OH-Protonenresonanz im System BF_3–C_2H_5OH–CH_3OH als Funktion der BF_3-Konzentration. ($T = 23°C$)

$$[BF_3]_{rel} = \frac{\text{Konzentration von } BF_3}{\text{Konzentration von ROH}} = \frac{[BF_3]}{[ROH]}$$

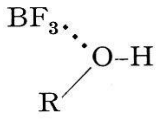
$$\frac{[C_2H_5OH]}{[CH_3OH]} = 1$$

Fig. 2 zeigt die gemessene starke Abhängigkeit der Lage der OH-Protonenresonanz von der BF_3-Konzentration. Analoge Verschiebungen zeigen auch die Alkohole getrennt mit BF_3 progressiv gesättigt. Die maximale Verschiebung liegt allgemein bei ca. – 140 Hz (das Minuszeichen bedeutet abnehmende Abschirmung). Der Gang der OH-Verschiebung wird verständlich, wenn man sich an die Behauptung[11][12]) erinnert, dass zwei Alkohol-BF_3-Komplexe existieren. Bei kleinen Konzentrationen von BF_3 wird hauptsächlich der Komplex $BF_3 \cdot (ROH)_2$ gebildet, der die folgende Struktur aufweist:



Die zwei Alkoholmoleküle sind über eine H-Brücke aneinander gebunden. Bekanntlich bewirkt eine solche eine starke Verschiebung der OH-

Protonenresonanz in Richtung kleinerer Abschirmung. Aus der Fig. 2 ist weiter ersichtlich, dass nur eine einzige OH-Linie auftritt. Das bedeutet, dass auch die Protonen, die die Brücke bilden, in raschem Austausch mit den Alkohol OH-Protonen stehen. Wird die BF_3-Konzentration erhöht, so verschiebt sich die OH-Linie bis zu einer maximalen Verschiebung. Dieser Punkt entspricht ungefähr dem Mischungsverhältnis von einem Molekül BF_3 auf zwei Moleküle Alkohol. Das Gemisch besteht somit hauptsächlich aus dem oben beschriebenen Dialkoholat. Eine weitere BF_3-Anlagerung ist nur dadurch möglich, dass Wasserstoffbrücken aufgebrochen werden und sich BF_3 an das freiwerdende Alkoholmolekül bindet. Dabei entsteht in zunehmendem Mass das Monoalkoholat



Die relative BF_3-Konzentration 1 (siehe Text-Fig. 2) entspricht dem reinen Monokomplex.

Die Methyl- und Äthylprotonenresonanzen verschieben sich im ganzen Konzentrationsbereich linear mit der Konzentration $[BF_3]_{rel}$. Dies bedeutet, dass sämtliches BF_3-Gas, das in das Gemisch eingeleitet wird, sich an Alkoholmoleküle anlagert und nicht etwa, wie man vielleicht vermuten könnte, bei hoher BF_3-Konzentration sich als freies BF_3 in Lösung befindet. Während diese Beobachtung die Existenz des Monokomplexes beweist, bestätigt die OH-Verschiebung (Fig. 2) die Deutung der Komplexstrukturen durch HEIN, GREENWOOD und MARTIN[11][12]).

Aus den beiden markanten Punkten der Fig. 2, dem Extremalpunkt und dem Endpunkt der Verschiebung für $[BF_3]_{rel} = 1$, können wir weitere Schlüsse ziehen. Im Extremalpunkt liegt die reine Verbindung $BF_3 \cdot (ROH)_2$ vor, d. h. der beschriebene Protonenaustausch findet zwischen gleichen Konzentrationen von Brückenprotonen und Endprotonen statt. Da die gemessene Verschiebung allgemein dem Schwerpunkt der Resonanzlinien (Abschnitt 3.1) entsprechen muss, folgt, vorausgesetzt, dass die Lage der Resonanzlinie des nicht direkt mit BF_3 verbundenen Endprotons gegenüber der Lage in reinem flüssigen Alkohol nicht verschoben ist, für die Brückenprotonenresonanzlinie eine chemische Verschiebung von $-$ 280 Hz. Aus dieser Zahl lässt sich eine obere Grenze der mittleren Protonenverweilzeit in der H-Brücke von $8 \cdot 10^{-4}$ s abschätzen.

Die Verschiebung der OH-Resonanz von $-$ 80 Hz im Punkt $[BF_3)_{rel} = 1$ (Fig. 2) zeigt, dass schon allein die Anlagerung von BF_3 eine stark polarisierende Wirkung auf die Ladungswolke der OH-Gruppe ausübt. Man sieht hier deutlich den bekannten Säurecharakter der BF_3-substi-

tuierten Alkohole. Die OH-Resonanz von reinem $BF_3 \cdot CH_3OH$ liegt z. B. gleich weit nach tieferem Feld verschoben wie die H-Resonanz von konzentrierter Salzsäure.

2.3. Die Fluorresonanz

Das Studium der BF_3-Molekülverbindung mit Hilfe der F-Resonanz wird dadurch möglich, dass die Fluorresonanzen der Molekülgruppe BF_3 Unterschiede in der chemischen Abschirmung zeigen. Solche Unterschiede sind allerdings zu erwarten, denn, wie bereits beschrieben, deformiert sich das BF_3-Molekül bei einer Anlagerung. Chemische Verschiebungen im Fall der F-Resonanz sind sehr grobe Effekte. Im Durchschnitt sind sie 100mal stärker als bei Protonenresonanzen. Die folgende Zusammenstellung zeigt einige Messwerte von chemischen Verschiebungen der F-Resonanz in BF_3-Komplexen:

$CH_3OH\ BF_3$	+117 Hz
$(C_2H_5)_2O\ BF_3$	+ 65 Hz
$C_2H_5OH\ BF_3$	+ 10 Hz
$(BF_4)^-$	0
$(H_2O)_2\ BF_3$	− 90 Hz
$CH_3COOH\ BF_3$	−106 Hz

Die NMR-Spektroskopie gibt eine Möglichkeit, rasch und auf einfache Art festzustellen, ob BF_3 mit einem bestimmten Stoff einen Komplex bildet. Die Zuordnung einer Linie zu einem bestimmten Komplex in einem Gemisch kann z. B. durch Vergleich des Spektrums mit demjenigen der reinen Komplexe geschehen. Eine weitere Möglichkeit ist durch Konzentrationsänderung der im Gemisch vorkommenden Substanzen gegeben. Dabei treten entsprechende Änderungen der relativen Amplituden auf.

Die NMR-Fluorspektren aller BF_3-Komplexe zeigen eine starke Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit. Beispiele für dieses Verhalten sind in Fig. 3 und Fig. 4 dargestellt.

In beiden Figuren ist ersichtlich, dass zwei Resonanzlinien mit steigender Temperatur, bzw. Konzentration, unscharf werden und schliesslich zusammenfallen.

Im theoretischen Teil der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, dass derartige Veränderungen eines NMR-Spektrums durch chemische Austauschvorgänge bedingt sind und in welcher Weise die mittlere Aufenthaltsdauer τ eines Kerns in einer bestimmten Umgebung durch Messung von Linienbreiten, Linienverschiebungen und Amplituden bestimmt werden kann.

Mit den dort angegebenen Verfahren wurden aus den Fig. 3 und 4 sowie aus andern Spektren die τ-Werte ermittelt, die in Fig. 5a und 5b enthalten sind.

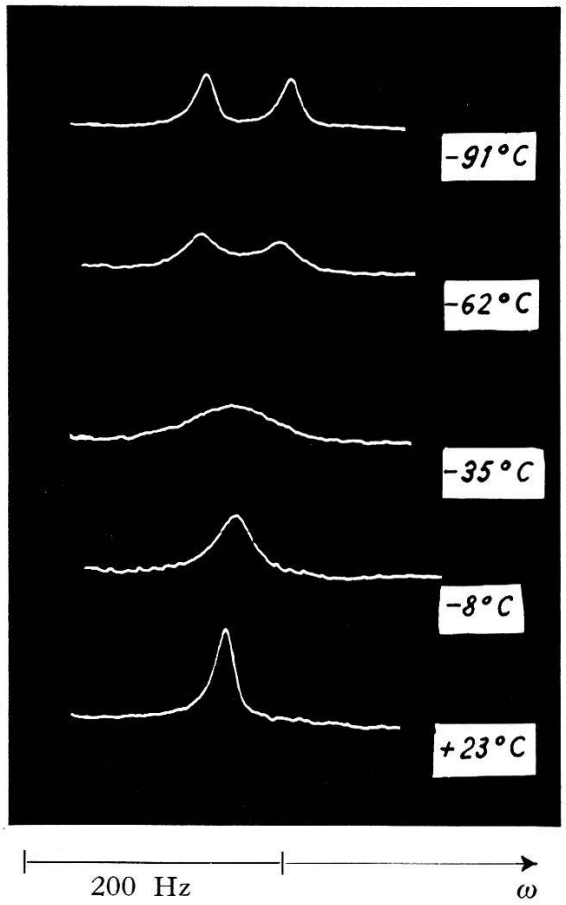


Fig. 3
Einfluss der Temperatur auf das F-Spektrum einer Mischung der Monokomplexe BF_3CH_3OH und $BF_3C_2H_5OH$. $[BF_3]_{rel} = 1$.

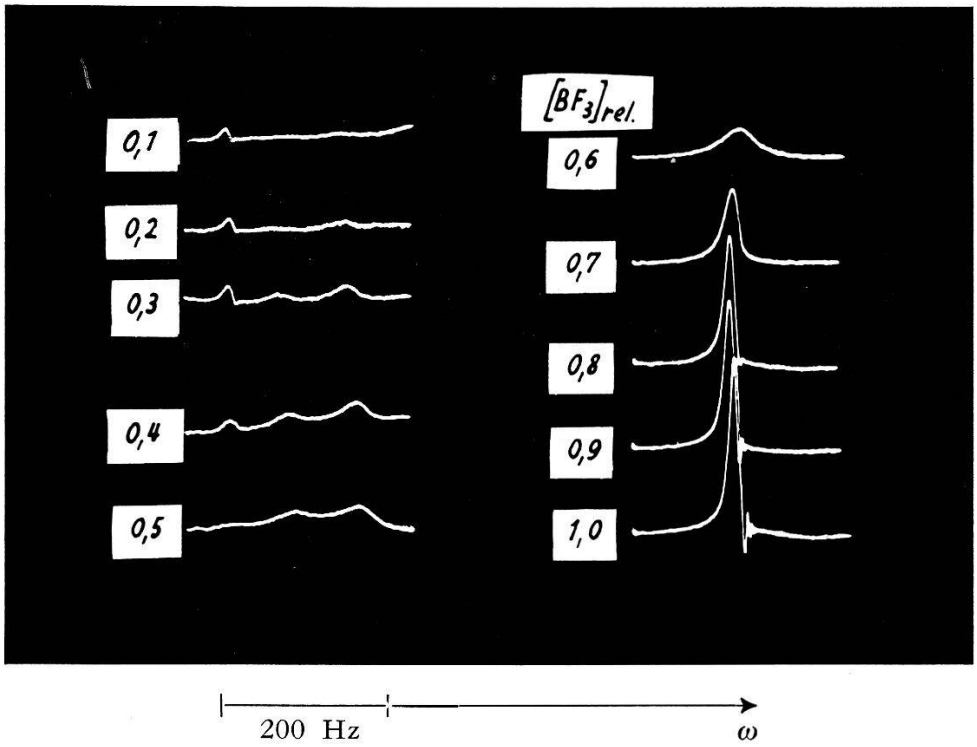


Fig. 4
Veränderung des F-Spektrums des Systems BF_3–CH_3OH–C_2H_5OH als Funktion der BF_3-Konzentration. (Die im Fall $[BF_3]_{rel} = 0{,}1$ sichtbare Linie entspricht einer BF_3-Anlagerung an H_2O, das in der Probe als Verunreinigung vorhanden ist.)

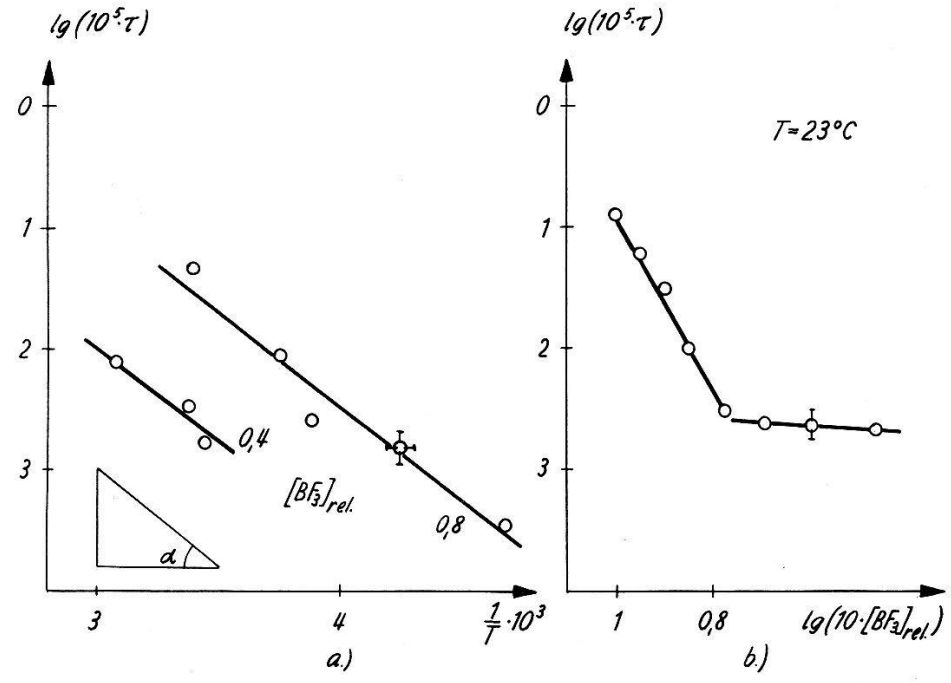


Fig. 5
Veränderung der mittleren Verweilzeit im System BF_3–CH_3OH–C_2H_5OH.
a) als Funktion der Temperatur.
b) als Funktion der Konzentration $[BF_3]_{rel}$.

Aus der Temperaturabhängigkeit von τ (Fig. 5a) lässt sich die Aktivierungsenergie des die Austauschgeschwindigkeit bestimmenden Vorgangs wie folgt ermitteln:

In der Reaktionskinetik gilt allgemein:

Reaktionskonstante $k = k_0 \cdot e^{-Ea/RT}$.

(R = Gaskonstante
k_0 = max. Geschwindigkeitskonstante)

Andererseits hängt die Reaktionskonstante von der mittleren Verweilzeit τ, der Reaktionsordnung N und der Konzentration K folgendermassen ab:

$$k = \frac{1}{\tau \cdot K^{(N-1)}}$$

(K = Konzentration in Mol/Volumen).

Aus diesen beiden Gleichungen erhalten wir nach Division durch den Abstand $\delta\omega$ der beiden Linien, zwischen denen der Austausch stattfindet, die Beziehung:

$$\log_{10}\left(\frac{1}{\delta\omega\tau}\right) = \log_{10}\left(\frac{k_0}{\delta\omega} \cdot K^{(N-1)}\right) - \frac{E_a}{2{,}3\,RT}\,.$$

Tragen wir also $\log_{10}(1/\delta\omega\tau)$ als Funktion von $1/T$ auf, so erhalten wir eine Gerade. Ihre Steigung ist durch den Tangens des Neigungswinkels α bestimmt.

$$|\operatorname{tg}\alpha| = \frac{\Delta[\log_{10}(\delta\omega \cdot \tau)]}{\Delta\,(1/T)} = \frac{E_a}{2{,}3\,R}$$

Für E_a folgt

$$E_a = \frac{2{,}3\, R \cdot \Delta[\log_{10}(\delta\omega\tau)]}{\Delta(1/T)} = \frac{4{,}57\, \Delta[\log_{10}(\delta\omega \cdot \tau)]}{\Delta(1/T)} \cdot 10^{-3}\ \text{kcal/Mol}$$

Wir finden aus Fig. 5 für $[BF_3]_{rel} = 0{,}8$ die der Temperaturänderung $\Delta(1/T) = 0{,}5 \cdot 10^{-3}$ entsprechende Grösse $\Delta(\log_{10} \cdot \tau)$ von 0,8. Daraus folgt der Wert der Aktivierungsenergie

$$E_a = 7{,}3 \pm 1\ \text{kcal/Mol}.$$

Der entsprechende Wert von E_a für $[BF_3]_{rel} = 0{,}4$ wird, allerdings innerhalb grösserer Fehlerschranken, gleich.

Die Abhängigkeit von τ von der BF_3-Konzentration (Fig. 5b) zeigt einen fast konstanten Wert von τ für $[BF_3]_{rel} < 0{,}5$ und eine rasche Abnahme von τ für wachsende Konzentration, sobald $[BF_3]_{rel} > 0{,}5$.

Es bleibt die Frage nach der Art des Austausches zu beantworten, der die Veränderung der Spektren als Funktion der Temperatur und der Konzentration bewirkt.

Aus den F-Spektren folgt vorerst nur das Vorhandensein eines F-Austausches. Dieser Prozess kann durch Abdissoziieren von F^--Ionen aus BF_3-Gruppen ablaufen. Er ist aus chemischen Gründen nicht völlig ausgeschlossen, vermag aber die Feststellung nicht zu deuten, dass z. B. das Protonen-Spektrum des BF_3-Dimethanolats nur eine einzige CH_3-Linie zeigt, obschon dieser Komplex zwei nicht strukturäquivalente Methyl-Gruppen enthält. Während ein F-Austausch für die Erklärung dieser Beobachtung nicht in Frage kommt, bleiben zwei Möglichkeiten offen, der Austausch der CH_3- oder der BF_3-Gruppen. Chemisch wahrscheinlicher ist der zweite.

Ausgehend von der Hypothese eines BF_3-Austausches kann der Mechanismus, insbesondere dessen geschwindigkeitsbestimmender langsamster Teilschritt untersucht werden. Die Abhängigkeit der Verweilzeit τ von der BF_3-Konzentration, welche in Fig. 4 dargestellt und in Fig. 5b ausgewertet ist, gibt, wenn auch nicht die Lösung dieses Problems, so doch einige Hinweise:

Im Konzentrationsbereich $[BF_3]_{rel} < 0{,}5$ ist τ nur schwach konzentrationsabhängig. Ein möglicher Grund dafür ist das Vorhandensein eines zwischenmolekularen BF_3-Austausches

$$BF_3 \cdot (R_1OH)\,(R_2OH) + (R_2OH)^* \rightleftharpoons BF_3 \cdot (R_2OH)^* \cdot (R_1OH) + (R_2OH)$$

oder eines innermolekularen Austausches

$$BF_3\ \ (R_1OH)\,(R_2OH) \rightleftharpoons BF_3\,(R_2OH)\,(R_1OH).$$

Wie die folgende Beobachtung zeigt, sind derartige Austausche zur Deutung der Protonen- und Fluorspektren wohl notwendige, aber nicht

hinreichende Hypothesen. Die aus dem F-Spektrum eines Gemischs gleicher Konzentration von $(CH_3OH)_2 \cdot BF_3$ und $(C_2H_5OH)_2 \cdot BF_3$ bei $-50°C$ gemessene mittlere Verweilzeit $\tau = 2{,}8 \cdot 10^{-2}$ s der BF_3-Gruppe in einem Komplex sollte im Protonenspektrum zu einer starken Verbreiterung der Methyl- und Äthyl-Resonanzen führen. Diese Verbreiterung tritt nicht auf. Wir müssen deshalb annehmen, dass sich im System ausser einer BF_3- noch weitere Austauschreaktionen abspielen.

Im Konzentrationsbereich $[BF_3]_{rel} > 0{,}5$ nimmt die Austauschgeschwindigkeit mit wachsender Konzentration stark zu. τ ändert sich ungefähr proportional $1/[BF_3]^5_{rel}$. Da für $[BF_3]_{rel} = 0{,}4$ die gleiche Aktivierungsenergie gemessen wurde wie für $[BF_3]_{rel} = 0{,}8$, lässt sich aus der Konzentrationsabhängigkeit schliessen, dass der für den Austausch wichtige chemische Zustand bei $[BF_3]_{rel} < 0{,}5$ in nahezu konstanter und kleiner Konzentration vorkommt, während er im Falle von $[BF_3]_{rel} > 0{,}5$ an Konzentration zunimmt. Diese Eigenschaft trifft für den Monokomplex $ROH \cdot BF_3$ zu, der auch, wie bereits erwähnt, labiler ist als der Dikomplex. Nicht verständlich ist allerdings die ausserordentlich starke Abhängigkeit der Verweilzeit von der Konzentration $[BF_3]_{rel}$.

Zusammenfassend kann gefolgert werden, dass ein BF_3-Austausch die Möglichkeit einer gleichzeitigen Beeinflussung der Protonen- und der Fluorresonanz qualitativ erklärt, hingegen deutet der erwähnte quantitative Widerspruch darauf hin, dass ausser dem BF_3-Austausch weitere Austauschvorgänge, vermutlich Protonenaustausch, stattfinden. Das untersuchte System weist deshalb einen verwickelten Ablauf der Reaktionen auf, deren Zusammenhänge und Reihenfolge auf Grund der vorliegenden Ergebnisse noch nicht gedeutet werden können.

2.4. Das System Bortrifluorid–Wasser

2.41. Chemischer Reaktionsverlauf

Auf Grund von reaktionskinetischen Studien beschreibt WAMSER[14]) den Reaktionsverlauf, der sich bei Einleiten von BF_3-Gas in Wasser abspielt, folgendermassen:

$$(1)\quad BF_3 + H_2O \rightleftharpoons HBF_3(OH) \quad \text{(sehr rasch)}$$

$$(2)\quad HBF_3OH + H_2O \rightleftharpoons HBF_2(OH)_2 + HF \quad \text{(rasch)}$$

$$(3)\quad HBF_2(OH)_2 + H_2O \rightleftharpoons HBF(OH)_3 + HF \quad \text{(rasch)}$$

$$(4)\quad HBF(OH)_3 \rightleftharpoons B(OH)_3 + HF \quad \text{(rasch)}$$

$$(5)\quad HBF_3OH + HF \rightleftharpoons HBF_4 + H_2O \quad \text{(langsam)}$$

Während es WAMSER gelang, HBF_4 zu isolieren, war es nicht möglich, HBF_3OH von den Hydrolysen-Folgeprodukten zu trennen, da das Gleichgewicht sich zu rasch einstellt. Insbesondere ist es noch nie gelungen, die Säure $HBF(OH)_3$ zu isolieren und nachzuweisen.

2.42. Die NMR-Untersuchung des Systems

Bei fortschreitendem Sättigen von Wasser mit BF_3-Gas weisen die NMR-Spektren starke Veränderungen auf (Fig. 6).

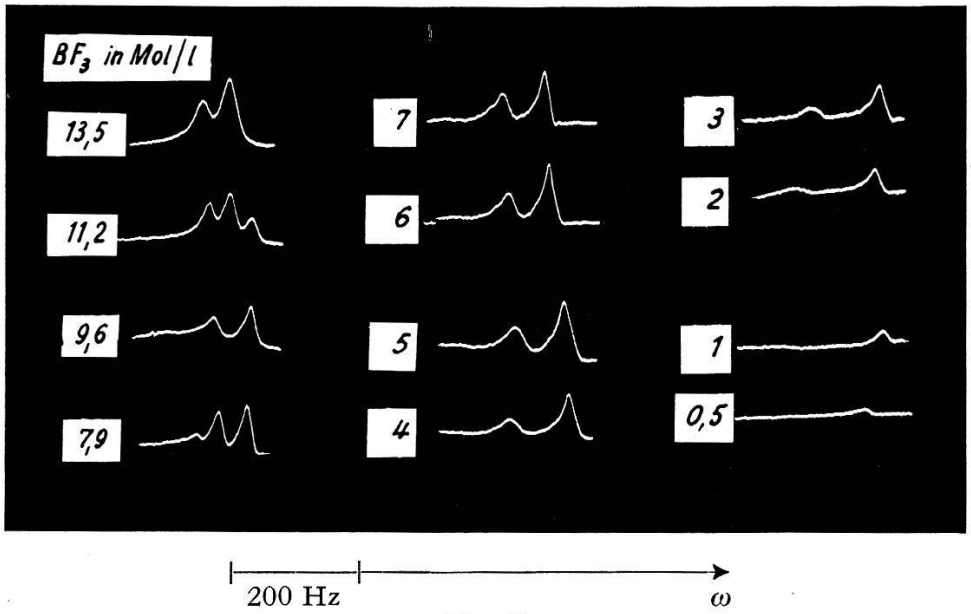


Fig. 6
Veränderung des F-Spektrums im System H_2O–BF_3 als Funktion der BF_3-Konzentration.
Temperatur für $[BF_3] > 7$ Mol/l $T = 0°$ bis $T = -30°C$
Temperatur für $[BF_3] < 7$ Mol/l $T = 0°$ bis $T = +23°C$

Es stellt sich die Frage, ob die in Fig. 6 sichtbaren Resonanzlinien mit Hilfe der kernmagnetischen Resonanz mit bestimmten chemischen Substanzen identifiziert werden können, und ob es möglich ist, auf diese Art den von WAMSER dargestellten Reaktionsverlauf zu bestätigen.

Eine provisorische Zuordnung der Linien zu den hypothetischen Verbindungen HBF_3OH, $HBF_2(OH)_2$, $HBF(OH)_3$ und HBF_4 kann durch chemische Teste gemacht werden. So z. B. bewirkt eine Zugabe von HF eine Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes (Reaktion (5)) und in der Folge ein Anwachsen einer bestimmten Linie im NMR-Spektrum. Diese Linie identifizieren wir vorläufig als Resonanz der Substanz HBF_4. Zugabe von Base verstärkt die Hydrolysenprodukte (Reaktionen (2) bis (4)), es erscheint eine in Fig. 6 nicht sichtbare vierte Linie der Substanz $HBF(OH)_3$, die im ungestörten H_2O–BF_3-System nur in sehr geringer Konzentration vorkommt. Bei hoher BF_3-Konzentration tritt haupt-

sächlich eine Resonanz auf, die wir dem $HBF_3(OH)$-Molekül zuordnen (Reaktion (1)).

Relative Lage der F-Resonanzen der im System H_2O–BF_3 vorkommenden Substanzen bei der Konzentration $[BF_3] = 10$ Mol/l

HBF_4	0
$HBF_3(OH)$	– 42 Hz
$HBF_2(OH)_2$	– 65 Hz
$HBF(OH)_3$	– 90 Hz

Eine Bestätigung dieser vorläufigen Zuordnung der Linien ist mit Hilfe der Arbeit von WAMSER möglich, da in dieser die relativen Konzentrationen der einzelnen Substanzen als Funktion der BF_3-Konzentration angegeben sind.

Fig. 7 zeigt die von WAMSER gemessenen Konzentrationen verglichen mit Werten, die aus den NMR-Spektren durch graphische Integration der Flächen unter Berücksichtigung der Zahl der F-Atome pro Molekül abgelesen sind. Die gute Übereinstimmung beider Messungen bestätigt die Richtigkeit der Linienzuordnung und gleichzeitig den von WAMSER vorgeschlagenen Reaktionsverlauf. Die Unterschiede in der HBF_4-Konzentration für $[BF_3] > 7$ Mol/l können damit in Zusammenhang gebracht werden, dass diese NMR-Spektren bei tiefer Temperatur (0°C bis – 30°C) aufgenommen, während die von WAMSER angegebenen Werte bei + 25°C bestimmt wurden.

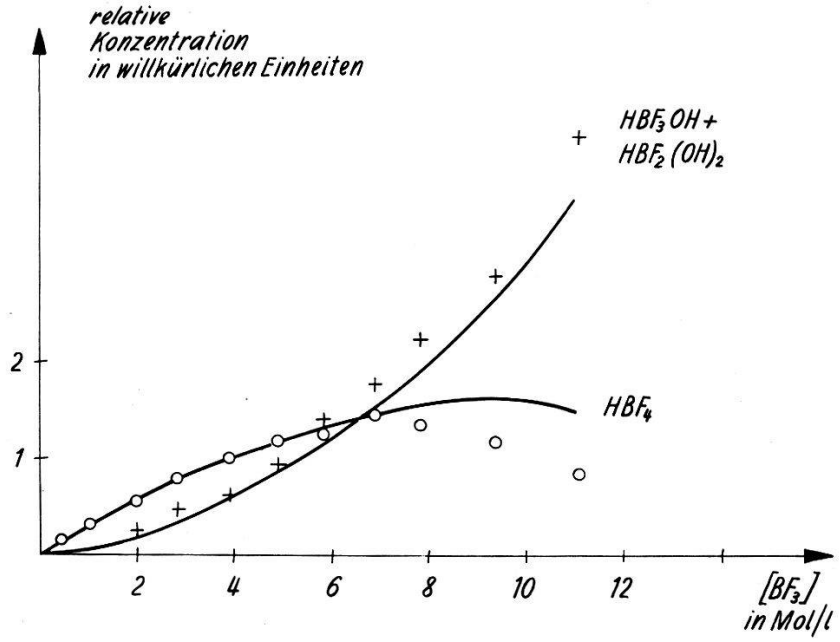


Fig. 7
Relative Konzentrationen der Moleküle HBF_4 und der Summe von HBF_3OH und $HBF_2(OH)_2$ im System H_2O–BF_3 als Funktion der Konzentration des eingeleiteten BF_3-Gases.
Ausgezogene Kurven: Messwerte von WAMSER[14])
○, + = Messpunkte aus NMR-Spektren.

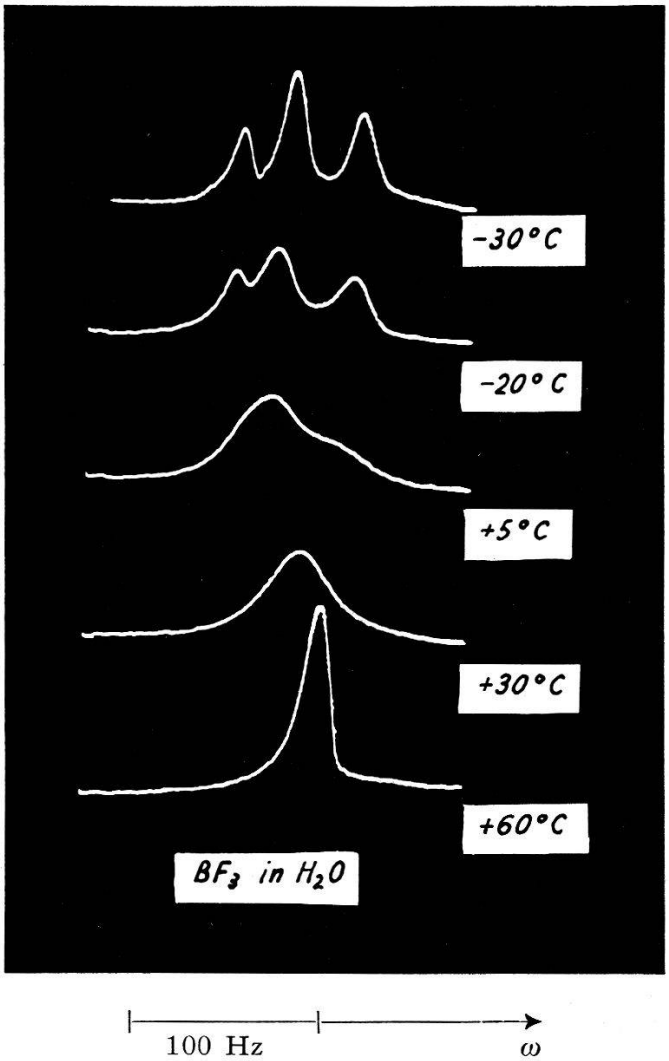


Fig. 8
Veränderung der Fluorresonanz im System BF_3–H_2O als Funktion der Temperatur. $[BF_3] = 11{,}2$ Mol/l.

Wie aus Fig. 8 ersichtlich ist, kann nur bei $T < +5°C$ eine Zuordnung der Resonanzlinien zu bestimmten Substanzen gemacht werden. Dieses Verhalten ist typisch für einen chemischen Austauschvorgang, wie er in der vorliegenden Arbeit schon mehrfach erwähnt worden ist. Zwischen den Molekülen $HBF_3(OH)$, $HBF_2(OH)_2$, $HBF(OH)_3$ und HBF_4 findet ein F-Austausch statt.

Die Auswertung der Spektren, d. h. die Bestimmung von τ als Funktion der Temperatur ergibt den Wert der Aktivierungsenergie des geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschrittes. Da bei kleiner BF_3-Konzentration die Austauschgeschwindigkeit stark abnimmt und auch bei hoher Temperatur mit Hilfe der kernmagnetischen Resonanz nicht mehr gemessen werden kann, wird der Austausch von F zwischen HBF_4 und HBF_3OH bei hoher BF_3-Konzentration untersucht. Die Messresultate sind in Fig. 9 dargestellt.

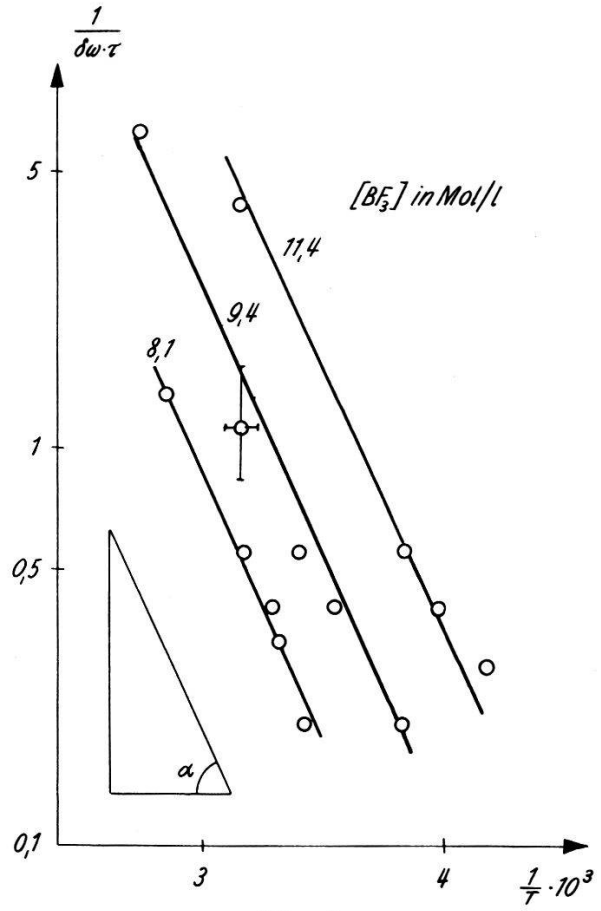


Fig. 9
Mittlere Verweilzeit τ eines F-Atoms gemessen im System H_2O–BF_3 als Funktion der Temperatur und der Konzentration $[BF_3]$ in Mol/l.

Aus der Steigung der Geraden in Fig. 9, die für alle untersuchten Konzentrationen von BF_3 parallel verlaufen, folgt der Betrag der Aktivierungsenergie:

$$E_a = 7{,}1 \pm 1 \text{ kcal/Mol}.$$

Der Mechanismus des F-Austausches ist auch in diesem System verwickelt. Man könnte vermuten, dass er durch die erwähnten Reaktionen (1) bis (5) zustande kommt. Unverständlich ist allerdings die starke Abhängigkeit der Verweilzeit von der BF_3-Konzentration. Aus Fig. 9 kann abgelesen werden, dass bei konstanter Temperatur im Konzentrationsbereich 7,9 bis 11,2 Mol/l τ sich proportional $1/[BF_3]^4$ verändert. Auch in diesem System sind die vorliegenden Ergebnisse nicht ausreichend zur Aufklärung des Austauschmechanismus.

3. Einfluss chemischer Austauschvorgänge auf Linien von kernmagnetischen Resonanzspektren

In den vorangehenden Abschnitten wurde wiederholt die Aufenthaltsdauer τ eines Kerns in einer bestimmten chemischen Umgebung aus der Form der Kernresonanzsignale ermittelt. In diesem Kapitel soll nun angegeben werden, wie dies durchgeführt wurde.

Die grundlegenden Theorien über den Einfluss von Austauschvorgängen auf die Form der Kernresonanzsignale[8)15)16)19)] geben gewöhnlich keine expliziten Beziehungen zwischen τ und den aus den Spektren leicht zu entnehmenden Grössen wie Amplituden, Linienbreiten und Linienverschiebungen. Da jedoch solche Beziehungen für die praktische Anwendung eine unentbehrliche Stütze bedeuten, haben wir sie im folgenden aus den recht verwickelten Gleichungen der allgemeinen Theorie unter Voraussetzung gewisser Näherungsbedingungen hergeleitet.

Vor dieser Herleitung sollen im Abschnitt 3.1 kurz die Austauschtheorie sowie einige später verwendete Begriffe angegeben werden.

3.1. Die Austauschtheorie

Der chemische Austausch besteht physikalisch gesehen in statistisch verteilten, sprunghaften Übergängen der betrachteten Kerne zwischen Zuständen mit verschiedener Umgebung. Verschiedene Umgebung bedeutet, dass jeder Zustand durch eine spezifische chemische Verschiebung und eine transversale Relaxationszeit charakterisiert ist. Man hat sich einen derartigen Austauschvorgang bei Beschränkung auf nur zwei Zustände reaktionskinetisch folgendermassen vorzustellen:

$$A^* + B \xrightarrow{k} A + B^* .$$

Die zeitlichen Änderungen der Konzentration von A und B sind dann:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B] ,$$

woraus für die Lebenszeit der einzelnen Zustände folgt:

$$\tau_A = \frac{[A]}{-\frac{d[A]}{dt}} = \frac{1}{k \cdot [B]} ; \quad \tau_B = \frac{[B]}{-\frac{d[B]}{dt}} = \frac{1}{k[A]} .$$

Als mittlere Lebenszeit definieren wir:

$$\tau = \frac{\tau_A \cdot \tau_B}{\tau_A + \tau_B} .$$

Dann erhalten wir mit den Konzentrationsbezeichnungen

$$p_A = \frac{[A]}{[A]+[B]} \quad \text{und} \quad p_B = \frac{[B]}{[A]+[B]}$$

die folgende Beziehung zwischen Lebenszeit und Konzentration:

$$\tau_A = \frac{\tau}{p_B} ; \quad \tau_B = \frac{\tau}{p_A} .$$

Nun stellt sich die Frage, wie dieser Austauschprozess in die die NMR-Signale beschreibenden BLOCH-Gleichungen einzubauen ist. Eine beson-

ders elegante Lösung dieses Problems hat McConnell[19]) gefunden. Sie soll am Beispiel der transversalen Magnetisierungskomponente u erläutert werden. Diese stammt einerseits von den Kernen im Zustand A, andererseits von denjenigen im Zustand B. Ohne Austausch von Kernen zwischen A und B wird das Verhalten der Komponente u_A durch die Bloch-Gleichung[1])

$$\dot{u}_A + \Delta\omega_A v_A = -\frac{u_A}{T_2}$$

beschrieben. (u, v, w = Komponenten der Magnetisierung in einem kartesischen Koordinatensystem, das mit der Winkelgeschwindigkeit $\omega_0 = \gamma H_0$ um die H_0-Achse rotiert.)

In dieser Gleichung wird der Einfluss der Relaxation durch den Term $-u_A/T_2$ beschrieben.

Findet nun ein Austauschprozess statt, so wird der Anteil der Magnetisierung, der vom Zustand A bzw. B herrührt, geändert. Dieser Prozess kann durch zusätzliche Relaxationsterme in den Bloch-Gleichungen berücksichtigt werden.

$$\dot{u}_A + \Delta\omega_A v_A = -\frac{u_A}{T_2} - \frac{u_A}{\tau_A} + \frac{u_B}{\tau_B}$$

Aus dem durch Zusatzterme erweiterten Blochschen Gleichungssystem erhalten wir unter speziellen Annahmen eine besonders einfache Lösung. Vorausgesetzt wird, dass die sogenannte «Slow-Passage-Bedingung» erfüllt ist, d. h. die Zeit, während der das Feld H_0 sich durch Modulation um eine Linienbreite verändert, muss länger sein als der reziproke Wert der Linienbreite gemessen in Hz. Ferner soll das eingestrahlte magnetische Hochfrequenzfeld so schwach sein, dass keine Sättigung auftritt. Diese Bedingung ist erfüllt, solange die Amplitude des eingestrahlten magnetischen Hochfrequenzfeldes kleiner ist als die in gleichen Einheiten gemessene Linienbreite.

Man findet unter diesen Voraussetzungen für die totale transversale Magnetisierung M des Systems, in dem sich Austauschvorgänge abspielen:

$$M = U + iV = -\gamma H_1 M_0 \frac{\sum\limits_K \dfrac{p_K}{1/T_K' + i\Delta\omega_K}}{\sum\limits_K p_K \dfrac{1/T_{2K} + i\Delta\omega_K}{1/T_K' + i\Delta\omega_K}} \,. \tag{1}$$

Die Bedeutung der verwendeten Symbole ist die folgende:

$$\frac{1}{T_K'} = \frac{1}{\tau} + \frac{1}{T_{2K}}$$

γ = gyromagnetisches Verhältnis
H_1 = magnetische Hochfrequenzamplitude
M_0 = statische Magnetisierung im thermischen Gleichgewicht.

Im Fall von zwei Zuständen A und B, deren Unterschied in der chemischen Verschiebung $\delta\omega$ beträgt, haben die Grössen $\Delta\omega_K$ die Bedeutung:

$$\Delta\omega_A = \Delta\omega + \frac{\delta\omega}{2}$$

$$\Delta\omega_B = \Delta\omega - \frac{\delta\omega}{2}$$

Damit ist der Nullpunkt der Frequenzvariablen $\Delta\omega$ an die Stelle

$$\Delta\omega_A - \frac{\delta\omega}{2} = \Delta\omega_B + \frac{\delta\omega}{2}$$

gelegt. Er befindet sich auf halbem Abstand zwischen den Frequenzen ω_A und ω_B, den Resonanzfrequenzen der Zustände A und B.

Machen wir noch die vereinfachende Voraussetzung, dass

$$T_{2A} = T_{2B} = T_2, \quad \text{d.h.} \quad T_A' = T_B' = T',$$

so erhalten wir die einfache Form der meistens beobachteten Absorptionslinie:

$$V = + \frac{AC + BD}{C^2 + D^2}$$

mit:

$$A = -\gamma H_1 M_0 T_2 = \beta \tag{2}$$

$$B = -\beta\left[\Delta\omega + \frac{\delta\omega}{2}(p_B - p_A)\right]T'$$

$$C = 1 - \left(\Delta\omega^2 - \frac{\delta\omega^2}{4}\right)T_2 T'$$

$$D = \Delta\omega(T_2 + T') + (p_B - p_A)(T' - T_2)\frac{\delta\omega}{2}.$$

3.2. Die Berechnung von Amplituden, Linienverschiebungen und Linienbreiten

Die Gleichung (2) beschreibt die Linienform des NMR-Spektrums als Funktion von $\Delta\omega$ mit den Parametern $\delta\omega\cdot\tau$ und $\delta\omega\cdot T_2$. Variiert man den Parameter $\delta\omega\cdot\tau$ z. B. durch Temperaturveränderung, so finden charakteristische Veränderungen des Spektrums statt, wie sie in Fig. 2 dargestellt sind:

Bei grossem τ besteht das Spektrum aus zwei Resonanzlinien an den Stellen $\Delta\omega = \pm\,\delta\omega/2$. Diese Linien wollen wir als Aussenlinien mit den

*

Amplituden V_E bezeichnen. Mit abnehmendem τ werden die Resonanzen flacher; gleichzeitig wird ihr Abstand $\delta\omega_E$ kleiner. Für $\tau \sim 1/\delta\omega$ erscheint eine einzige breite Resonanz an der Stelle $\Delta\omega = \delta\omega \cdot (p_A - p_B)/2$, die wir im übertragenen Sinn als Schwerpunkt der Aussenlinien bezeichnen. Diese sogenannte Zentrallinie mit der Amplitude V_Z wird für weiter abnehmendes τ wieder schmäler.

Die quantitative Beschreibung dieser Veränderungen, die im folgenden durchgeführt wird, soll uns ermöglichen, die Grösse τ aus leicht messbaren Grössen wie z. B. Amplituden, Linienbreiten und Linienverschiebungen abzuleiten.

3.21. Die Amplituden der Aussen- und der Zentrallinien V_E und V_Z

Durch Einsetzen von $\Delta\omega = \pm\, \delta\omega/2$, bzw. $\Delta\omega = \delta\omega \cdot (p_A - p_B)/2$ erhalten wir aus Gleichung (2) die Amplituden der Aussen- und der Zentrallinien, vorausgesetzt, dass keine Linienverschiebung stattfindet (Abschnitt 3.22).

Unter der Näherungsbedingung, dass erstens die Aussenlinien nicht überlappen und zweitens die Konzentrationen der beiden Zustände p_A und p_B nicht zu grosse Verschiedenheit aufweisen, folgt:

Näherungsbedingungen:

$$\left.\begin{array}{l} V_{E_A} = \beta \cdot \dfrac{(1-p_B)}{1+\dfrac{p_B\,\delta\omega\cdot T_2}{\delta\omega\cdot\tau}}\,; \\[2ex] V_{E_B} = \beta \cdot \dfrac{(1-p_A)}{1+\dfrac{p_A\,\delta\omega\cdot T_2}{\delta\omega\cdot\tau}}\,; \end{array}\right\} \left[\frac{\delta\omega}{2} \gg \frac{1}{T'}\right] \qquad (3)$$

$$V_Z = \beta \cdot \frac{1}{1+p_A p_B(\delta\omega\cdot\tau)\,(\delta\omega\cdot T_2)}\,; \qquad \left[\frac{\delta\omega\cdot T_2}{\delta\omega\cdot\tau} \ll 1\right]$$

$$\left[\delta\omega\cdot T_2 \gg \frac{1}{p_A p_B}\right].$$

In Fig. 10 und 11 sind die Beziehungen (3) für $p_A = p_B$ und $p_A \neq p_B$ mit zwei verschiedenen Parameterwerten von $\delta\omega \cdot T_2$ dargestellt.

Aus den Formeln (3) ist ersichtlich, dass die Grössen $\delta\omega \cdot T_2$ und $\delta\omega \cdot \tau$ in V_E als Quotient $\delta\omega \cdot T_2/\delta\omega \cdot \tau$ und in V_Z als Produkt $(\delta\omega \cdot T_2)\ (\delta\omega \cdot \tau)$ vorkommen. Eine Vergrösserung des Parameters $\delta\omega \cdot T_2$ wirkt sich auf V_E gleich wie eine Verkleinerung von $\delta\omega \cdot \tau$, auf V_Z wie eine Vergrösserung von $\delta\omega \cdot \tau$ um denselben Faktor aus. Die Darstellungen in Fig. 10 und Fig. 11 lassen sich also durch einfaches Parallelverschieben auf beliebige Werte des Parameters $\delta\omega \cdot T_2$ erweitern, solange die Näherungsbedingung $\delta\omega/2 \gg 1/T'$ nicht verletzt wird.

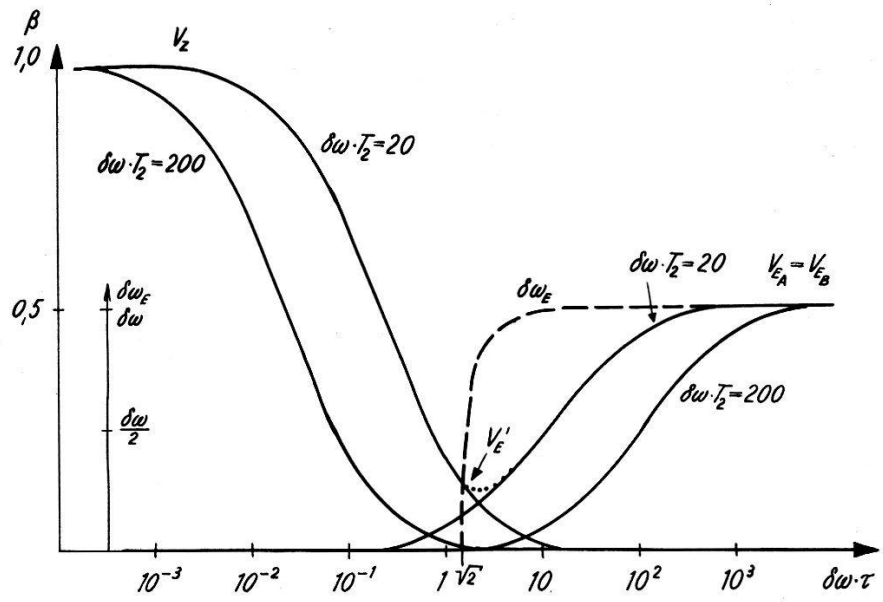


Fig. 10

—— Amplituden der Aussen- und der Zentrallinien als Funktion von $\delta\omega\cdot\tau$ mit den Werten des Parameters
$\delta\omega\cdot T_2 = 20,\ 200$ für $p_A = p_B$
– – Abstand $\delta\omega_E$ der Resonanzmaxima der Aussenlinien als Funktion von $\delta\omega\cdot\tau$
..... Amplitude der verschobenen Aussenlinie v_E' als Funktion von $\delta\omega\cdot\tau$

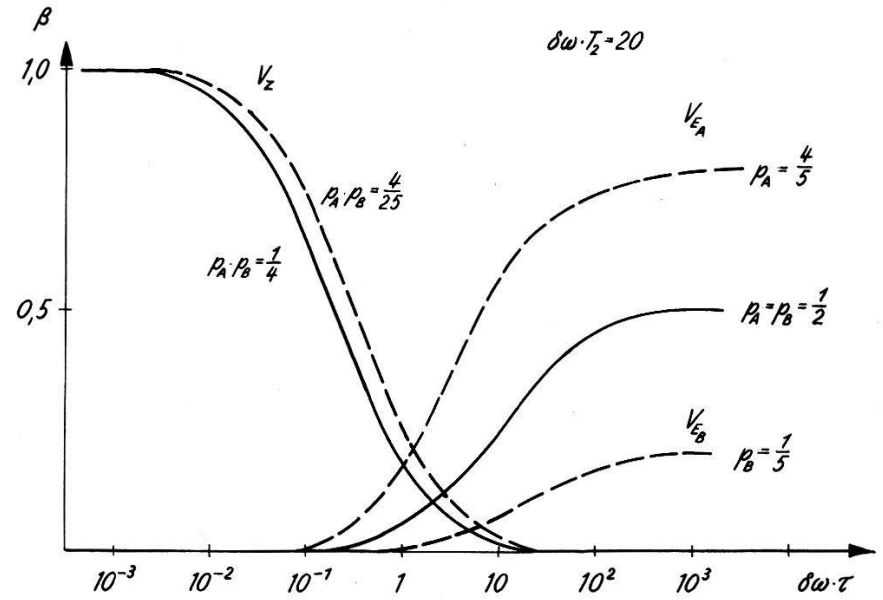


Fig. 11

Amplituden der Aussen- und der Zentrallinien V_E und V_Z als Funktion von $\delta\omega\cdot\tau$ ($\delta\omega\cdot T_2 = 20$; $p_A = 4/5$; $p_B = 1/5$)

3.22. Verschiebung der Resonanzmaxima der Aussenlinien

Die Berechnung der Lage der Resonanzmaxima von V, die sich durch Differenzieren von V (Gleichung (2)) nach $\Delta\omega$ gewinnen lässt, wurde

kürzlich von GUTOWSKY und HOLM[9]) durchgeführt. Sie finden einen sehr komplizierten Ausdruck. Dieser lässt sich aber, unter der Voraussetzung, dass die Aussenlinien nicht überlappen, stark vereinfachen. Wir finden, falls $p_A = p_B$ ist,

$$\delta\omega_E = \delta\omega \sqrt{1 - 2\left(\frac{\delta\omega \cdot T_2 + \delta\omega \cdot \tau}{\delta\omega \cdot T_2 \cdot (\delta\omega \cdot \tau)^2}\right)} \tag{4}$$

Näherungsbedingung: $[\delta\omega \cdot T_2 \gg 3]$

$\delta\omega_E$ ist reell, solange $\delta\omega \cdot \tau \geqq \sqrt{2}$, d. h., sobald $\tau \cdot \delta\omega = \sqrt{2}$, verschwinden die Aussenlinien. Die Zentrallinie hat dann ihre grösste Breite (Fig. 10).

3.23. Die Amplitude der verschobenen Aussenlinie V_E'

Wie erwähnt, verschieben sich die Aussenlinien mit abnehmendem τ. Ihr Abstand $\delta\omega_E$ wird kleiner. Die Resonanzmaxima liegen also nicht mehr an den Stellen $\pm\, \delta\omega/2$. Das hat zur Folge, dass die in Abschnitt 3.31 berechneten Werte von V_E zu klein werden, sobald Linienverschiebung stattfindet.

Durch Einsetzen der Grösse $\Delta\omega = \pm\, \delta\omega_E/2$ in die Gleichung (2) lässt sich im Falle gleicher Konzentrationen p_A und p_B die Amplitude der verschobenen Aussenlinie berechnen.

$$V_E' = \beta \cdot \frac{1}{2 + \frac{\delta\omega \cdot T_2}{\delta\omega \cdot \tau} - \frac{\delta\omega \cdot T_2}{(\delta\omega \cdot \tau)^3}}\,; \quad [\delta\omega \cdot T_2 \gg \delta\omega \cdot \tau]\,; \tag{5}$$

V_E' ist in Fig. 10 dargestellt. Man sieht, dass bei abnehmendem $\delta\omega \cdot \tau$ V_E' erst mit dem Einsetzen der Linienverschiebung sich von V_E unterscheidet. Da das Resonanzmaximum der Aussenlinie nur existiert, solange $\tau \cdot \delta\omega \geqq \sqrt{2}$ (Abschnitt 3.22), verliert auch die Amplitude V_E' für $\tau \cdot \delta\omega < \sqrt{2}$ ihren Sinn.

3.24. Die Linienbreiten der Aussen- und der Zentrallinien Δ_E, Δ_Z

Die Linienbreite wird für die folgenden Beziehungen als Abstand der Frequenzen definiert, für welche die Amplitude der Resonanzlinie auf den halben Wert des Resonanzmaximums abgefallen ist.

Aus der Gleichung (2) findet man bei sehr langem und sehr kurzem τ ($\tau = 0$; ∞) die Werte der Aussenlinien- und der Zentrallinienbreiten $\Delta_E = \Delta_Z = 2/T_2$.

Unter den Voraussetzungen, dass die Aussenlinien nicht überlappen, dass ferner p_A und p_B nicht zu stark verschieden sind und dass $\delta\omega\cdot\tau \gg 1$ bzw. $\delta\omega\cdot\tau \ll 1$ folgt die angenäherte Linienbreite:

Näherungsbedingungen:

$$\left.\begin{aligned}
&\left.\begin{aligned}
\Delta_{E_A} &= \frac{2}{T_2}\left(1+\frac{\delta\omega\cdot T_2}{\delta\omega\cdot\tau_A}\right) = \frac{2}{T_2}\left(1+p_B\frac{\delta\omega\cdot T_2}{\delta\omega\cdot\tau}\right);\\
\Delta_{E_B} &= \frac{2}{T_2}\left(1+\frac{\delta\omega\cdot T_2}{\delta\omega\cdot\tau_B}\right) = \frac{2}{T_2}\left(1+p_A\frac{\delta\omega\cdot T_2}{\delta\omega\cdot\tau}\right);
\end{aligned}\right\}(6)\left[\delta\omega\cdot\tau\gg 1\right]\\
&\Delta_Z = \frac{2}{T_2}\left(1+\delta\omega\cdot\tau\cdot\delta\omega\cdot T_2\cdot\frac{\tau_A\cdot\tau_B}{\tau_A\cdot\tau_B}\right) = \frac{2}{T_2}(1+p_A p_B\delta\omega\cdot\tau\cdot\delta\omega\cdot T_2)\\
&\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\left[\delta\omega\cdot\tau\ll 1\right]
\end{aligned}\right\}\left[\delta\omega\cdot T_2\gg\frac{1}{p_A p_B}\right],$$

wobei nach 3.1

$$\tau_A = \frac{\tau}{p_B}; \qquad \tau_B = \frac{\tau}{p_A}.$$

Die Linienbreiten sind in Fig. 12 dargestellt. Die Zunahme der Breite der Aussenlinie geht proportional dem reziproken Wert der Lebenszeit des entsprechenden Zustandes. Bei abnehmendem τ wird also die Linie mit kleinerer Amplitude rascher verbreitert.

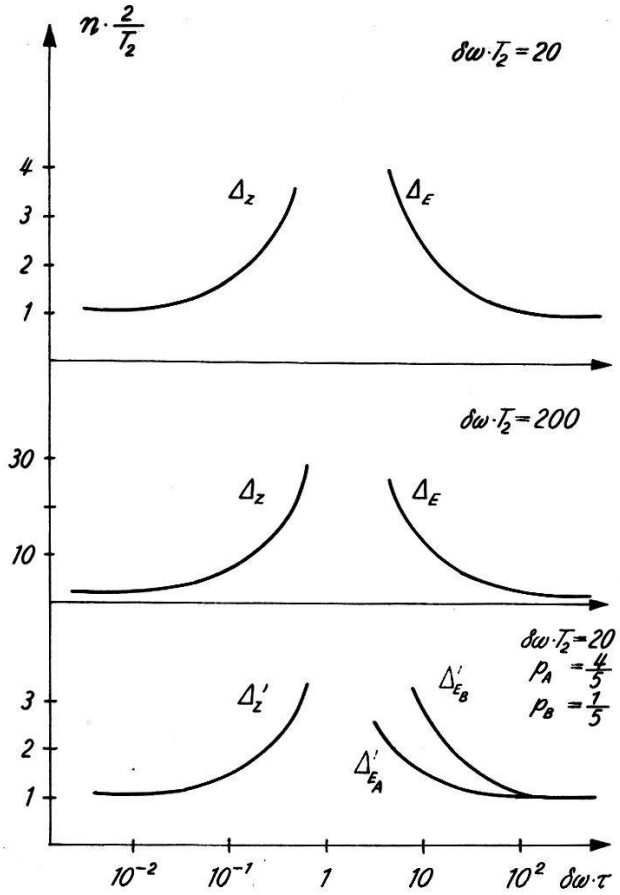


Fig. 12
Linienbreiten als Funktion von $\delta\omega\cdot\tau$ und $\delta\omega\cdot T_2$

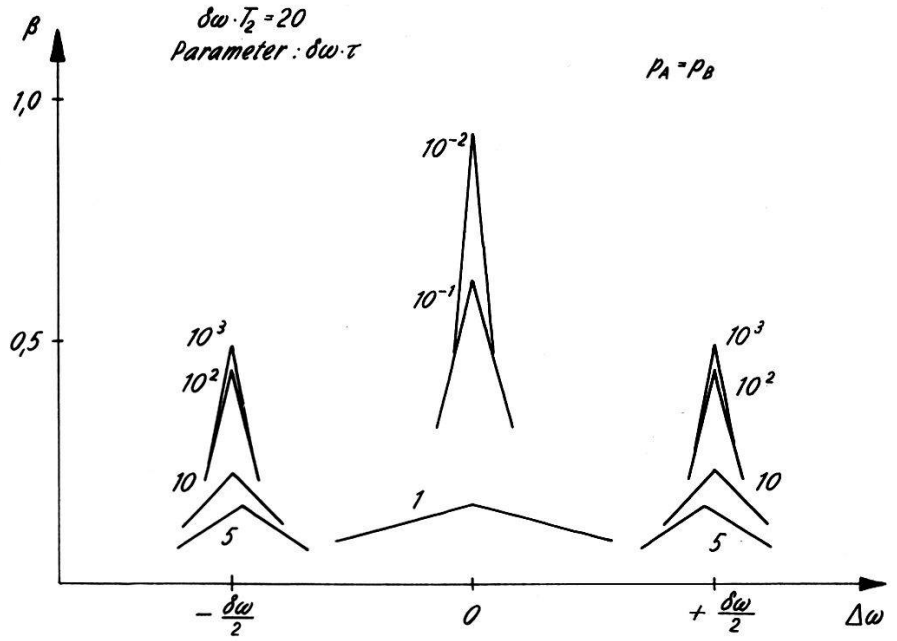


Fig. 13a

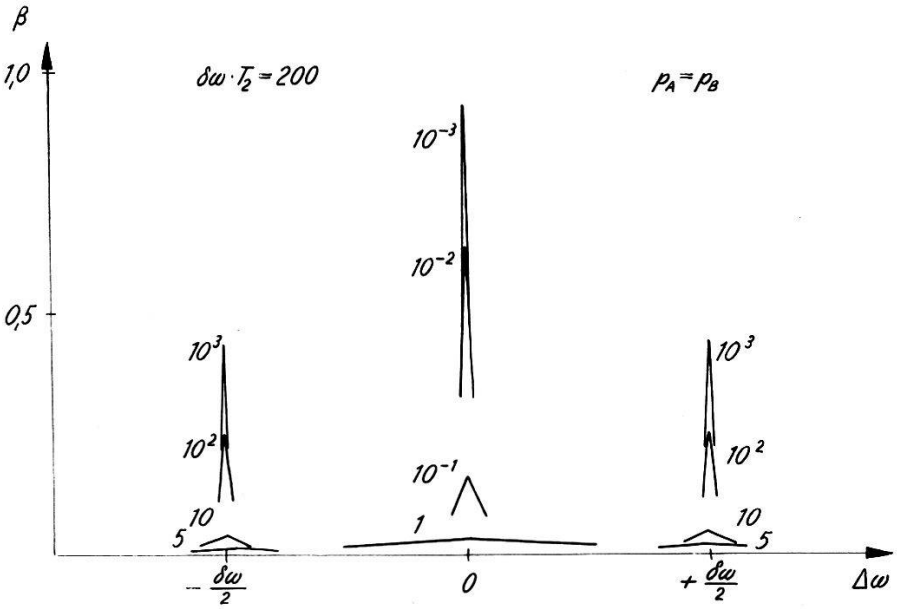


Fig. 13b

NMR-Spektren unter dem Einfluss eines chemischen Austausches zwischen den Komponenten A und B
(Auswirkung des Parameters $\delta\omega \cdot T_2$)
a) $p_A = p_B = 1/2$; $\delta\omega \cdot T_2 = 20$
b) $p_A = p_B = 1/2$; $\delta\omega \cdot T_2 = 200$

Es ist interessant festzustellen, dass die in den Abschnitten 3.22 und 3.24 angegebenen Gleichungen für Linienverschiebung und Linienbreite durch Einsetzen von $T_2 = \infty$ identisch werden mit entsprechenden, von P. W. ANDERSON[17]) aus rein statistischen Überlegungen ohne Berücksichtigung der BLOCH-Gleichungen abgeleiteten Beziehungen.

Aus den vorliegenden Formeln (3) bis (6) lassen sich nun Spektren mit verschiedenen Parametern $\delta\omega \cdot \tau$, $\delta\omega \cdot T_2$, p_A und p_B berechnen. Diese sind in Fig. 13a und 13b sowie Fig. 14 dargestellt.

In Fig. 13b ist der Parameter $\delta\omega \cdot T_2$ 10mal grösser als in Fig. 13a, d. h. in Fig. 13b ist entweder der Linienabstand $\delta\omega$ grösser oder T_2 länger. Die Auswirkung dieses Unterschieds im Spektrum besteht im extremen Fall, d. h. bei grossem $\delta\omega \cdot T_2$ darin, dass die Amplituden der Aussenlinien bei abnehmendem $\delta\omega \cdot \tau$ an den Stellen $\Delta\omega = \pm\, \delta\omega/2$ im Untergrund, der durch das Rauschen der Apparatur bedingt ist, verschwinden, bevor die Zentralamplitude wächst. Es ist dann durchaus möglich, dass bei $\delta\omega \cdot \tau = \sqrt{2}$ vom Spektrum überhaupt nichts zu sehen ist.

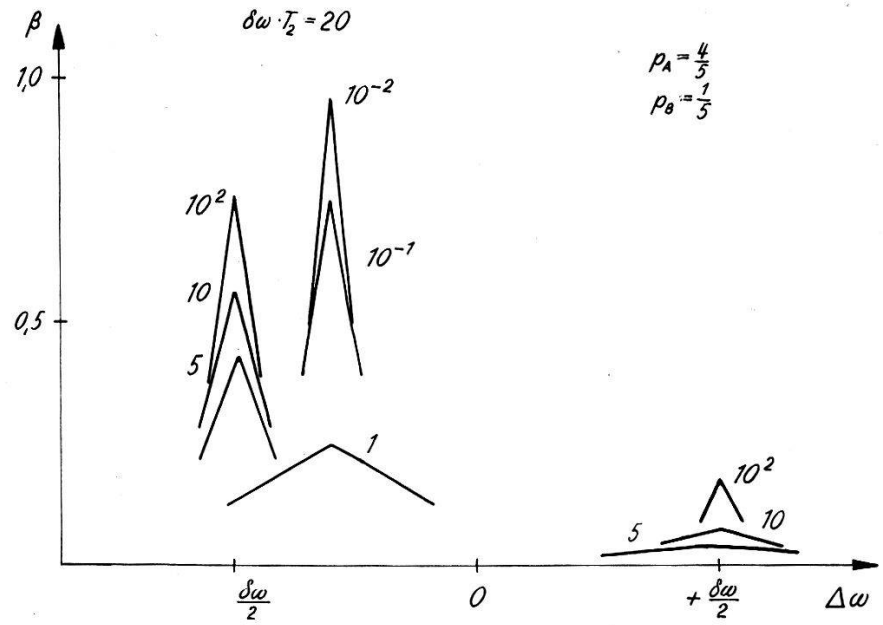


Fig. 14
NMR-Spektrum unter dem Einfluss eines chemischen Austausches zwischen Komponenten verschiedener Konzentration
$\delta\omega \cdot T_2 = 20$; $p_A = 4/5$; $p_B = 1/5$

Fig. 14 zeigt, dass, wie bereits erwähnt, die kleinere Linie bei abnehmendem $\delta\omega \cdot \tau$ rascher breit wird als die grössere. Diese Tatsache kann sich wieder im extremen Fall dadurch bemerkbar machen, dass in einem gewissen $\delta\omega \cdot \tau$-Bereich eine einzige Linie sichtbar ist, die sich beim Erwärmen der Probe verbreitert und damit ihren Aussenliniencharakter zeigt.

Das theoretisch hergeleitete Verhalten der Spektren soll in einer späteren Arbeit an praktischen Beispielen bestätigt werden.

Die vorliegende Arbeit wurde durch finanziellen Beitrag des Schweizerischen Nationalfonds ermöglicht. Ich danke Herrn Prof. Dr. H. Erlenmeyer, den Firmen E. I. Dupont de Nemours & Co., CIBA AG. und F. Hoffmann-La Roche & Co. AG. für zur Verfügung gestellte Sub-

stanzen sowie Herrn Prof. R. A. OGG, jun. und Frl. I. GRÄNACHER für die aktive Mitarbeit. Besonders aber möchte ich meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. P. HUBER für unablässige Unterstützung und Beratung herzlich danken. Ebenso bin ich Herrn Prof. Dr. H. LABHART für viele wertvolle Diskussionen und Hinweise dankbar.

Literaturverzeichnis

*) Allgemeine Darstellungen:
ANDREW, E. R., Nuclear Magnetic Resonance, Cambridge 1955.
GRIVET, P., La résonance paramagnétique nucléaire, Paris 1955.
KOPFERMANN, H., Kernmomente, Frankfurt 1956.
LÖSCHE, A., Kerninduktion, Berlin 1957.

1) BLOCH, F., HANSEN, W. W. und PACKARD, M., Phys. Rev. *69*, 680 (1946).
2) PURCELL, E. M., TORREY, N. C. und POUND, R. V., Phys. Rev. *69*, 37 (1946).
3) BLOEMBERGEN, N., Phys. Rev. *73*, 679 (1948).
4) POUND, R. V., Phys. Rev. *72*, 1273 (1947).
5) DIEHL, P., Helv. Phys. Acta *19*, 219 (1956).
6) MCCONNELL, H. M. und HOLM, C. H., J. Chem. Phys. *25*, 1289 (1956).
7) BLOCH, F., Phys. Rev. *94*, 496 (1954).
8) GUTOWSKY, H. S. und SAIKA, H., J. Chem. Phys. *21*, 1688 (1953).
9) GUTOWSKY, H. S. und Holm, C. H., J. Chem. Phys. *25*, 1228 (1956).
10) BRIEGLEB, G., Zwischenmolekulare Kräfte, Stuttgart 1937, S. 89ff.
11) HEIN, F., Chemische Koordinationslehre, Zürich 1950, S. 310.
12) GREENWOOD, N. W. und MARTIN, R. L., J. of Chem. Soc. *75*, 1427 (1953).
13) BLOCH, F., ARNOLD, J. T., ANDERSON, W. A., Phys. Rev. *102*, 104 (1956).
14) WAMSER, C. A., J. of Am. Chem. Soc. *73*, 409 (1951).
15) ARNOLD, J. J., Phys. Rev. *102*, 136 (1956).
16) ANDERSON, W. A., Private Mitteilung (1957).
17) ANDERSON, P. W., J. Phys. Soc. Japan *9*, 316 (1954).
18) BLOCH, F., Phys. Rev. *70*, 460 (1946).
19) MCCONNELL, H. M., J. Chem. Phys. *28*, 430 (1958).