

212. Einfluss von Methylsubstituenten auf die chemische Verschiebung vicinaler Wasserstoffatome

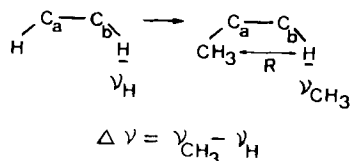
von E. Pretsch und W. Simon

Organisch-Chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule Zürich

(22. IX. 69)

Summary. The influence of a methyl substituent on the chemical shift of a vicinal proton was investigated. Measurements in the gas phase show that solvent effects are not responsible for the chemical shift changes observed. The effects can however be rationalised assuming an anisotropy of the C–H and C–C bonds involved.

Die durch die Einführung eines vicinalen Methylsubstituenten verursachte Änderung $\Delta\nu$ in der chemischen Verschiebung eines Wasserstoffatoms kann mit den Abständen R des Substituenten von diesem Wasserstoffatom in eine lineare Korrelation gebracht werden [1].



Positive $\Delta\nu$ -Werte treten definitionsgemäss dann auf, wenn das vicinale Wasserstoffatom durch die Einführung der Methylgruppe entschirmt wird. In der Praxis werden sowohl positive als auch negative $\Delta\nu$ -Werte beobachtet, wobei jedoch in den häufigsten Fällen durch die Einführung der Methylgruppe eine Abschirmung erfolgt.

Entsprechend Arbeiten von BUCKINGHAM, SCHAEFER & SCHNEIDER [2] können VAN-DER-WAALS-Effekte für die Entschirmung von Protonen beim Übergang von der Gasphase zu Lösungen verantwortlich gemacht werden. In Anlehnung an diese Arbeiten ist von ZÜRCHER [3] vermutet worden, dass durch die räumliche Nähe von Substituenten dieser entschirmende Einfluss des Lösungsmittels konkurrenziert wird, so dass schliesslich durch die Einführung derartiger Substituenten eine Abschirmung eintritt [1]. Dieser Lösungsmittelleffekt kann jedoch nicht für positive $\Delta\nu$ -Werte verantwortlich gemacht werden. Aus den in Tab. 1 wiedergegebenen sowohl in der Gasphase (vgl. Exper. Teil) als auch in Chloroform als Lösungsmittel ermittelten $\Delta\nu$ -Werten geht hervor, dass diese unabhängig vom Aggregatzustand der Probe etwa gleich gross sind. Für Messungen in der Gasphase betragen die $\Delta\nu$ -Werte bis zu – 30 Hz; sie müssten jedoch beim Vorliegen einer Konkurrenzierung des Lösungsmittels durch den Methylsubstituenten etwa null sein. Die Daten in Tabelle 1 stellen demnach einen eindeutigen Beweis dafür dar, dass das postulierte Lösungsmittelmodell [3] nicht zur Rationalisierung der linearen Korrelation zwischen Abstand und Effekt von Methylsubstituenten [1] herangezogen werden kann. Zu einer ähnlichen Schlussfolgerung gelangte in der Zwischenzeit MULLER [4] auf Grund von Messungen an Hexahydromesitylen in perfluorierten Lösungsmitteln.

Tabelle 1. *Chemische Verschiebungen in der Gasphase und in CDCl₃ der Protonen einer Auswahl von Verbindungen (Hz relativ zu (internem) Tetramethylsilan TMS) bei 60 MHz¹⁾*

Verbindungspaare	Untersuchte Protonen	ν_{Gas}	$\Delta\nu_{\text{Gas}}$	ν_{CDCl_3}	$\Delta\nu_{\text{CDCl}_3}$
Isobutan	–CH ₃	49,5	4,0	54,0	1,0
Neopentan		53,5		55,0	
Cyclopentan	–CH–	333	– 23	345,5	– 26,5
1-Methylcyclopentan	–CH–	310		319,0	
Acetaldehyd	–CH ₃	117	0	131,6	– 1,5
Aceton		117		130,1	
Piperidin	2-H	166	– 30	168	– 27
N-Methylpiperidin	2-H	136		141	
Benzol		438,0	– 9,5	442,2	– 12,0
Toluol	2-H	428,5		430,2	

$\nu_{\text{H}_2\text{O}}$, Kapillare – ν_{TMS} , Gas = 386,5 Hz $\nu_{\text{H}_2\text{O}}$, Kapillare – ν_{TMS} , Lösung in CDCl₃ = 279,1 Hz

Die Anisotropie der magnetischen Suszeptibilitäten der C–C-Bindung ist verschiedentlich als eine mögliche Erklärung von Substituenteneffekten des zur Diskussion stehenden Typs in Betracht gezogen worden (vgl. [6]).

Das von MCCONNELL [7] verwendete und diesen Berechnungen zu Grunde liegende Modell zur Erfassung von Anisotropieeffekten von Bindungen axialer Symmetrie beruht auf der Annahme von Punktdipolen. Der durch diese Annahme entstandene Fehler ist entsprechend den Betrachtungen von DIDRY & GUY [8] im Falle von Nahwirkungen besonders gross. Bei einem Abstand von 3 Å zwischen betrachtetem Proton und Dipolzentrum sollen Abweichungen $\geq 30\%$ auftreten [8]. Diese Tatsache sowie die Vernachlässigung der Anisotropieeffekte der H–C-Bindungen dürften die Ursache für die schlechte Übereinstimmung der früheren Berechnungen mit den experimentellen Werten sein [9]. APSIMON *et al.* haben das MCCONNELL'sche Anisotropiemodell durch Berücksichtigung magnetischer Dipole endlicher Länge verfeinert und gleichzeitig eine Gleichung zur Berechnung des magnetischen Anisotropieeffektes der H–C-Bindungen einer frei rotierenden Methylgruppe hergeleitet [9]. Die von APSIMON *et al.* angegebenen Werte für die Anisotropie der magnetischen Suszeptibilitäten in C–C- und H–C-Bindungen dürften zur Zeit die zuverlässigsten sein (vgl. Tab. 2). Durch Anwendung zweier verschiedener Methoden ergaben sich zwei Anisotropiesätze [9]. Der Anisotropiesatz *A* in Tabelle 2 wurde durch Betrachtung einer grösseren Anzahl von Verbindungen mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt. Der von APSIMON *et al.* bevorzugte zweite Anisotropiesatz *B* in Tabelle 2 ist aus den chemischen Verschiebungen der Protonen in Cyclohexan abgeleitet worden.

Der Einfluss eines Methylsubstituenten auf die chemische Verschiebung des vicinalen Wasserstoffatoms wurde mit Hilfe der von APSIMON *et al.* abgeleiteten

1) Aus praktischen Gründen wurden die chemischen Verschiebungen zunächst bezüglich einer im Probenrohr untergebrachten, mit Wasser gefüllten Kapillare gemessen. Da die Volumenssuszeptibilitäten von Gasen vernachlässigbar klein sind [5], können die so erhaltenen chemischen Verschiebungen durch Addieren einer experimentell ermittelten Konstanten (vgl. Tab. 1 unten) bezüglich internem Tetramethylsilan (gasförmig) umgerechnet werden.

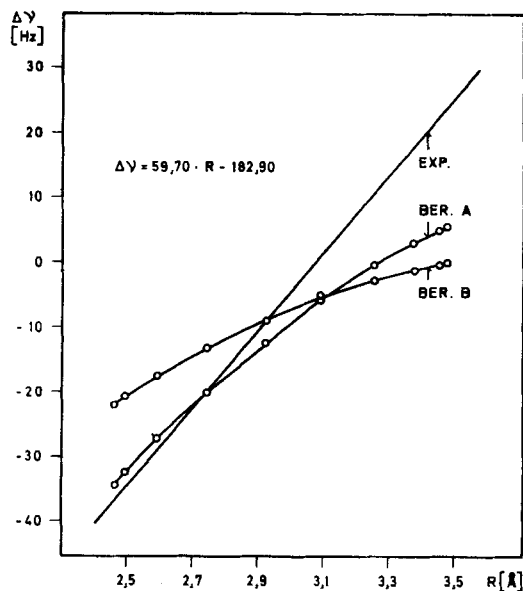
Tabelle 2. Anisotropie der magnetischen Suszeptibilitäten in C-C- und H-C-Bindungen [9]

Magnetische Suszeptibilitäten (in 10^{-30} cm ³ /Molekel)	A	B
χ_L^{C-C}	8,05	3,15
χ_T^{C-C}	-13,27	-10,83
$\Delta\chi^{C-C}$	21,33	13,98
χ_L^{C-H}	1,96	0,92
χ_T^{C-H}	-10,61	-10,08
$\Delta\chi^{C-H}$	12,57	11,00

Gleichung berechnet [9]. Der Effekt, der durch die Substitution eines Wasserstoffatoms durch eine Methylgruppe hervorgerufen wird, setzt sich aus folgenden Beiträgen zusammen:

$$\Delta\nu_{\text{Anis.}} = -\Delta\nu_{C-H} + \Delta\nu_{C-C} + \Delta\nu_{CH_3}. \quad (1)$$

Die einzelnen Terme in Gleichung (1) symbolisieren die Wirkung der ersetzten C-H-Bindung, der eingeführten C-C-Bindung bzw. der 3 H-C-Bindungen der eingeführten Methylgruppe. Die Berechnungen wurden unter Verwendung der beiden in Tabelle 2 angegebenen Anisotropiesätze A und B mit Hilfe eines IBM 1620 Computers²⁾ durchgeführt. Es wurde dabei das Vorhandensein eines idealisierten Skeletts angenommen³⁾.



Vergleich der mit Hilfe des Anisotropiemodells berechneten und der beobachteten Effekte von Methylgruppen auf die chemische Verschiebung vicinaler Wasserstoffatome

²⁾ Die Computerprogramme wurden mit den von APSIMON *et al.* [9] berechneten Werten überprüft.

³⁾ Für sämtliche C-C- und H-C-Bindungslängen wurden die Werte von 1,54 bzw. 1,10 Å angenommen und für die Bindungswinkel ein Wert von 109,47° eingesetzt.

Der Abstand R der Methylgruppe vom vicinalen Wasserstoffatom und die $\Delta\nu$ -Werte wurden für den dihedralen Winkel ϕ zwischen 0 und 180° in Schritten von 20° berechnet. Die Resultate sind in der Tabelle 3 zusammengefasst.

In der Figur sind die berechneten $\Delta\nu_{\text{Anis.}}$ -R-Funktionen der experimentell beobachteten Korrelation gegenübergestellt⁴⁾. Aus dem Vergleich ist ersichtlich, dass die mit dem ersten Anisotropiesatz (A) berechneten Effekte eine bessere Übereinstimmung mit der experimentellen Regressionsgerade zeigen. In 66% des Abstandsbereiches ist die Abweichung der beiden Funktionen kleiner als die Standardabweichung der Punkte von 9,5 Hz um die Regressionsgerade. Die Übereinstimmung ist schlechter, wenn die Berechnung mit dem von APSIMON *et al.* bevorzugten Anisotropiesatz erfolgt (Kurve B in Fig. 1). Die Ähnlichkeit der experimentellen und der berechneten Funktionen besagt jedoch trotzdem, dass das Anisotropiemodell eine befriedigende Erklärung für die Wirkung vicinaler Methylsubstituenten bietet.

Tabelle 3. *Anisotropieeffekte (in Hz bei 60 MHz) auf die chemische Verschiebung eines Wasserstoffatoms, die dann auftreten, wenn ein vicinaler Methylsubstituent eingeführt wird*

ϕ [°]	R [Å]	$\Delta\nu_{\text{C-H}}$		$\Delta\nu_{\text{C-C}}$		$\Delta\nu_{\text{CH}_3}$		$\Delta\nu_{\text{Anis.}}$	
		A	B	A	B	A	B	A	B
0	2,46	-22,5	-19,8	-44,2	-30,7	-12,6	-11,0	-34,3	-21,9
20	2,49	-21,2	-18,6	-41,4	-28,7	-12,0	-10,5	-32,3	-20,6
40	2,59	-17,1	-15,0	-33,4	-23,0	-10,7	-9,4	-27,0	-17,4
60	2,74	-11,1	-9,7	-22,0	-14,9	-9,0	-7,9	-19,9	-13,1
80	2,92	-4,3	-3,8	-9,3	-6,2	-7,3	-6,4	-12,3	-8,8
100	3,09	1,9	1,7	2,2	1,6	-5,9	-5,2	-5,6	-5,3
120	3,25	7,1	6,3	11,5	7,8	-4,9	-4,3	-0,5	-2,8
140	3,37	10,8	9,5	18,1	12,0	-4,3	-3,7	3,0	-1,2
160	3,45	13,0	11,4	21,9	14,4	-3,9	-3,4	5,0	-0,4
180	3,47	13,7	12,0	23,1	15,2	-3,8	-3,3	5,6	-0,1

Experimentelles. – Die Aufnahme sämtlicher Spektren erfolgte mit Hilfe eines Kernresonanz-Spektrometers Modell A 60-A der Firma VARIAN. Das Gerät ist täglich mittels einer Lösung von Tetramethylsilan und Benzol (2%) in Tetrachlorkohlenstoff geeicht worden, wobei für die Bande von Benzol eine Frequenzverschiebung von 435,5 Hz relativ zu jener von Tetramethylsilan angenommen wurde. Die Genauigkeit in der Erfassung der chemischen Verschiebungen liegt für Messungen an Flüssigkeiten bei 1 Hz. Die Gasphasenspektren der Substanzen, die keinen genügend grossen Dampfdruck aufwiesen, um eine direkte Beobachtung der Resonanzsignale zu erlauben, wurden mit Hilfe eines Time Averaging Computers C-1024 der Firma VARIAN registriert.

Die vorliegende Arbeit ist vom SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN ARBEIT (Forschungsprojekte Nr. 4312 und Nr. 5188.2) unterstützt worden.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. PRETSCH, H. IMMER, C. PASCUAL, K. SCHAFFNER & W. SIMON, *Helv.* **50**, 105 (1967).
- [2] A. D. BUCKINGHAM, T. SCHAEFER & W. G. SCHNEIDER, *J. chem. Physics* **32**, 1227 (1960).
- [3] R. F. ZÜRCHER, «Progress in Nuclear Magnetic Resonance», J. W. EMSLEY, J. FEENEY & L. H. SUTCLIFFE, Eds., Vol. 2, S. 205, Pergamon Press, Oxford, London, Edinburgh, New York, Paris, Frankfurt 1967.
- [4] N. MÜLLER, Privatmitteilung.

⁴⁾ Die Funktion «Exp» in der Figur ist eine Regressionsgerade, welche durch Berücksichtigung von 51 $\Delta\nu$ -Werten berechnet wurde. Sie weicht von der früher angegebenen Gerade (Regression von 26 Punkten) leicht ab (vgl. Fig. 1 in [1]).

- [5] W. G. SCHNEIDER, H. J. BERNSTEIN & J. A. POPLE, J. chem. Physics 28, 601 (1958).
- [6] F. A. BOVEY, «Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy», S. 77, Academic Press, New York, London 1969.
- [7] H. M. McCONNELL, J. chem. Physics 27, 226 (1957).
- [8] J. R. DIDRY & J. GUY, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. 253, 422 (1961).
- [9] J. W. APsIMON, W. G. CRAIG, P. V. DEMARCO, D. W. MATHIESON, L. SAUNDERS & W. B. WHALLEY, Tetrahedron 23, 2339 (1967).

213. Ein Beitrag zu den Untersuchungsmethoden der Austauschkinetik an Ionenaustauschern

von H. Hermann, J. Ebersold, H. Gerber und F. Hügli

Technikum Winterthur, Abteilung für Textilchemie

(24. V. 68)

Zusammenfassung. Die Kinetik eines Ionenaustauschprozesses wird mittels einer speziellen polarographischen Untersuchungsmethode untersucht. Die polarisierbare Hg-Elektrode berührt die DONNAN-Flüssigkeit im Zentrum der zylindrischen Ionenaustauschermembran. Das austauschende Ion, zugleich der Depolarisator, diffundiert radial in die Ionenaustauschermembran ein. Durch Vergleich der experimentell erhaltenen Konzentrations-Zeit-Diagramme mit den theoretischen Diagrammen, die sich aus den NERNST-PLANK'schen Beziehungen ergeben, können die Diffusionskoeffizienten des Depolarisators bestimmt werden.

Mit dieser Methode wurde die Austauschreaktion von K^+ gegen Cd^{2+} an einem Phenolsulfonsäureharz untersucht, und der Diffusionskoeffizient von Cd^{2+} im Harz wurde bestimmt.

Einleitung und Grundlagen. – Die Geschwindigkeit des Austausches von Ionen aus einer Elektrolytlösung mit denjenigen im Innern eines Ionenaustauschersystems wird bestimmt durch den Ablauf der Diffusionsvorgänge. Durch viele experimentelle Untersuchungen wurde dieser Sachverhalt ermittelt und versucht, die wichtigsten Parameter zu erfassen [1]. Am einfachsten sind dabei die Experimente mit Isotopen auszuwerten, da sie den Selbstdiffusionskoeffizienten liefern. Der Austauscherprozess zwischen verschiedenen Ionen, der eigentliche Ionenaustausch der Praxis, ist aber noch mit Effekten behaftet, die eine einfache und exakte theoretische Auswertung der experimentellen Ergebnisse nicht zulassen. Zu erwähnen sind vor allem die Einflüsse des elektrischen Feldes, Veränderungen des Quellungszustandes und die Aktivitätsverhältnisse im Innern des Ionenaustauschers.

Die in der Literatur aufgeführten Untersuchungsmethoden beruhen hauptsächlich darauf, dass die Konzentrationsveränderungen in der den Ionenaustauscher umgebenden Lösung gemessen werden. Mit der polarographischen Methode, wie sie in früheren Arbeiten beschrieben wurde [2], besteht die Möglichkeit, den Ionenaustauscherprozess durch Messung der Konzentrationsverteilung im Innern des Ionenaustauschers zu verfolgen. Die Grösse des polarographischen Signals, die maximale Stromstärke, geht proportional der DONNAN-Verteilung. Dadurch kann das Verhältnis $\bar{c}(r, t)/\bar{c}_0$, das in die mathematische Auswertung eingeht, an jeder beliebigen Stelle der Membran, am besten in der Membranmitte bestimmt werden.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht darin, mit Hilfe dieser neuartigen polarographischen Untersuchungsmethode den Diffusionsvorgang im Ionenaustauscher zu