

## Zur NMR-spektroskopischen Bestimmung von Assoziationskonstanten bei Wasserstoffbrückenkomplexen. Mischassoziationen zwischen 2-*t*-Butylphenol und Tetrahydrofuran in CCl<sub>4</sub>

Von Hans-Heinrich Limbach, Frank Strobusch und Herbert Zimmermann

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 18. September 1969)

Die chemische Verschiebung des OH-Signals von 2-*t*-Butylphenol (TBP) wurde in Gemischen aus Tetrahydrofuran (THF) und CCl<sub>4</sub> als Funktion des Molenbruches gemessen. Die Zusammensetzung des Systems TBP/THF/CCl<sub>4</sub> wurde in weiten Grenzen variiert. Aus den Messungen ergibt sich die Assoziationskonstante für die Mischassoziation von TBP mit THF bei 32°C zu  $K_x = 72 \pm 3$  [Molenbruch<sup>-1</sup>].

Bei der Auswertung wurde die Dimerisierung von TBP in Lösung berücksichtigt.

Einschränkende Bedingungen für die Berechnung von Assoziationskonstanten aus NMR-Daten werden diskutiert.

The chemical shift of the OH-signal from 2-*t*-Butylphenol (TBP) was measured in mixtures of Tetrahydrofuran (THF) and CCl<sub>4</sub> as a function of the mol fraction. The composition of the solutions was varied within wide limits. From the measurements follows the constant of association for the mixed association between TBP and THF at 32°C  $K_x = 72 \pm 3$  [mole fraction<sup>-1</sup>]. In the calculations the dimerisation of TBP in solution was considered.

Some restricting conditions for the calculation of the constants of association from NMR-data are discussed.

### Einleitung

Protonendonatoren AH und Elektronendonatoren B bilden in inerten Lösungsmitteln über Wasserstoffbrücken Mischassoziate AH...B. In den Protonendonatoren AH sind die zur Brückenbindung befähigten Wasserstoffatome im allgemeinen an elektronegative Atome mit freien Elektronenpaaren wie Sauerstoff und Stickstoff gebunden. Die Moleküle AH wirken dann gleichzeitig als Elektronendonatoren und bilden Eigenassoziate AH...AH. Je nach den sterischen Verhältnissen können die Eigenassoziate dimer oder höhermolekular sein.

Im NMR-Spektrum ist das Protonensignal der Assoziate von AH gegenüber demjenigen der freien Moleküle in Richtung niedriger Feldstärke verschoben. Wegen der kurzen Lebensdauer der Wasserstoffbrückenkomplexe beobachtet man nur ein gemittelt Signal für die Protonen der Assoziate und der freien Moleküle, dessen Lage vom Mengenverhältnis der Komponenten abhängt, und das mit steigender Konzentration an assoziierten Molekülen stetig nach niederem Feld wandert.

Es wurden mehrfach Verfahren beschrieben, die zum Ziel hatten, aus der Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Verschiebung des AH-Signals die Assoziationskonstanten für Eigen- und Mischassoziate zu bestimmen [1-3]. Im allgemeinen liegen in ternären Systemen aus AH, B und inertem Lösungsmittel nebeneinander Eigen- und Mischassoziate vor. Zur Bestimmung der Assoziationskonstante von Mischassoziaten beschränken sich die älteren Verfahren auf die Auswertung der NMR-Spektren von Systemen, bei denen die Konzentration des Protonendonators AH klein ist gegenüber derjenigen des Elektronendonators B. Durch einen großen Überschuss an B hoffte man die Eigenassoziation zugunsten der Mischassoziation auf ein vernachlässigbares Maß zurückzudrängen.

Der Gang der chemischen Verschiebung  $\delta$  bei kleinen Protonendonatorkonzentrationen ist experimentell schwer zugänglich. Die für die Auswertung benötigten NMR-Daten im Bereich verschwindender AH-Konzentration sind deshalb mit einem Fehler behaftet, der sich empfindlich auf die Bestimmung der Assoziationskonstanten auswirkt. Abgesehen von diesem meßtechnischen Nachteil läßt sich zeigen, daß die Eigenassoziation auch bei großem Überschuss an Elektronendonator B nicht vernachlässigbar ist [4]. Die Verfahren, die die Eigenassoziation nicht berücksichtigen, müssen deshalb zu ungenügenden Resultaten führen.

Ausgehend von älteren Untersuchungen [3] haben wir uns mit einem Verfahren beschäftigt, mit dem Assoziationskonstanten für Eigen- und Mischassoziate NMR-spektroskopisch aus der Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Verschiebung bestimmt werden können [4]. In diesem Verfahren wird die chemische Verschiebung im ganzen Bereich des Molenbruches des Protonendonators AH von 0-100 Mol-% zur Auswertung herangezogen. Bei der Bestimmung der Assoziationskonstante von Mischassoziaten wird die Eigenassoziation des Protonendonators berücksichtigt.

Wir haben dieses Verfahren früher auf die Bestimmung der Assoziationskonstante für Mischassoziate zwischen 2-*t*-Butylphenol (TBP) und Dioxan in CCl<sub>4</sub> angewendet [4]. Neben den Mischassoziaten bildet TBP in CCl<sub>4</sub> Eigenassoziate in der Form von Dimeren [5]. Die Assoziationskonstante für die Eigenassoziation von TBP in CCl<sub>4</sub> wurde zu  $K_d = 0.53$  [Molenbruch<sup>-1</sup>] bestimmt [4]. In den Mischassoziaten können beide Sauerstoffatome des Dioxans nahezu unabhängig voneinander Wasserstoffbrücken mit TBP ausbilden. Es liegen demnach in Lösung nebeneinander Mischassoziate im Molverhältnis TBP:Dioxan = 1:1 und 2:1 vor. Die mittlere

Assoziationskonstante zwischen einem Molekül TBP und einem Sauerstoffatom eines Dioxanmoleküls beträgt  $K_x = 13.4$  [Molenbruch<sup>-1</sup>].

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Grenzen des Verfahrens zur NMR-spektroskopischen Bestimmung von Assoziationskonstanten abzustecken. Zur Vereinfachung der Verhältnisse wurde der Elektronendonator Dioxan durch Tetrahydrofuran (THF) ersetzt. Als Protonendonator kam wieder 2-*t*-Butylphenol (TBP) zur Anwendung. Im System treten dann nur Mischassoziate im Molverhältnis TBP:THF = 1:1 auf und Dimere als Eigenassoziate von TBP. Inertes Lösungsmittel war CCl<sub>4</sub>. Die Molenbrüche aller Komponenten des ternären Systems TBP/THF/CCl<sub>4</sub> wurden in weiten Grenzen variiert.

### Theoretischer Formalismus

Zunächst sei der Formalismus zur Bestimmung der Assoziationskonstante kurz wiederholt, so weit er zum Verständnis des Folgenden benötigt wird [4]. Die beobachtete chemische Verschiebung  $\delta$  des OH-Signals von TBP in CCl<sub>4</sub> ergibt sich als Mittelwert aus den Verschiebungen der Monomeren  $\delta_m$ , der dimeren Eigenassoziate  $\delta_d$  und der Mischassoziate mit THF  $\delta_x$ .

$$\delta = \frac{m_m}{M_p} \delta_m + \frac{m_x}{M_p} \delta_x + 2 \frac{m_d}{M_p} \delta_d \quad (1)$$

Es bedeuten:

$\delta$  = gemessene chemische Verschiebung des OH-Signals von TBP in Lösung.  $\delta$  bezieht sich auf TMS als inneren Standard und ist definiert zu:

$$\delta = \frac{H_{\text{TMS}} - H}{H_{\text{TMS}}} \cdot 10^6 \text{ ppm.}$$

Entsprechend der Definition ist  $\delta$  stets positiv.

$\delta_m$  = mittlere chemische Verschiebung des OH-Signals der Monomeren von TBP in Lösung.

$\delta_d$  = mittlere chemische Verschiebung des OH-Signals der Dimeren von TBP in Lösung.

$\delta_x$  = mittlere chemische Verschiebung des OH-Signals der Mischassoziate aus TBP und THF in Lösung.

$M_p$  = Molzahl der Einwaage des Protonendonators TBP, d. h. Gesamtanzahl freier und assoziierter Moleküle.

$M_e$  = Molzahl der Einwaage des Elektronendonators THF.

$M_1$  = Molzahl der Einwaage des inerten Lösungsmittels CCl<sub>4</sub>, zuzüglich Standard TMS.

$m_m$  = Molzahl der monomeren TBP-Moleküle im Gleichgewicht.

$m_d$  = Molzahl der dimeren TBP-Moleküle im Gleichgewicht.

$m_x$  = Molzahl der mit THF assoziierten TBP-Moleküle im Gleichgewicht.

$m_e$  = Molzahl der freien THF-Moleküle im Gleichgewicht.

$N$  = Gesamtanzahl der Moleküle im Gleichgewicht.

Aus diesen Definitionen ergeben sich folgende Beziehungen:

$$M_e = m_e + m_x \quad (2)$$

$$M_p = m_m + m_x + 2m_d \quad (3)$$

$$N = M_p + M_1 + M_e - m_x - m_d \quad (4)$$

Zur Vereinfachung von (1) wählt man als Nullpunkt der chemischen Verschiebung die Lage des OH-Signals von TBP bei unendlicher Verdünnung in CCl<sub>4</sub>. Für diese spezielle  $\delta'$ -Skala gilt:

$$\delta'_m = 0 \quad (5a)$$

$$\delta' = \delta - \delta_m \quad (5b)$$

$$\delta'_x = \delta_x - \delta_m \quad (5c)$$

$$\delta'_d = \delta_d - \delta_m \quad (5d)$$

Damit geht Gl. (1) unter Berücksichtigung von (3) und (5a–d) über in:

$$\delta' = \frac{m_x}{M_p} \delta'_x + 2 \frac{m_d}{M_p} \delta'_d \quad (1a)$$

Wir setzen voraus, daß für Eigen- und Mischassoziation das Massenwirkungsgesetz in Molenbrücheinheiten erfüllt ist. Dann ergibt sich mit Gl. (2)–(4) die Assoziationskonstante für die Mischassoziate  $K_x$  zu:

$$K_x = \frac{m_x N}{m_m m_e} = \frac{m_x (M_p + M_1 + M_e - m_x - m_d)}{(M_p - m_x - 2m_d)(M_e - m_x)} \quad (6)$$

Entsprechend erhält man für die Assoziationskonstante  $K_d$  für die Dimeren von TBP:

$$K_d = \frac{m_d N}{m_m^2} = \frac{m_d (M_p + M_1 + M_e - m_x - m_d)}{(M_p - m_x - 2m_d)^2} \quad (7)$$

Aus den Gln. (6) und (7) erhält man durch einige Umformungen folgende Bestimmungsgleichungen für  $m_x$  und  $m_d$ :

$$2 \frac{m_x}{M_p} = \frac{1}{Y} + \frac{M}{K_x + 1} - \left[ \left( \frac{1}{Y} + \frac{M}{K_x + 1} \right)^2 - \frac{4K_x}{K_x + 1} \cdot \frac{1-Y}{Y} + S \right]^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

$$2 \frac{m_d}{M_p} = 1 - \frac{m_x}{M_p} + \frac{M}{4K_d + 1} + \frac{1-Y}{Y(4K_d + 1)} - \left[ \left( 1 - \frac{m_x}{M_p} + \frac{M}{4K_d + 1} + \frac{1-Y}{Y(4K_d + 1)} \right)^2 - \frac{4K_d}{4K_d + 1} \left( 1 - \frac{m_x}{M_p} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (9)^*$$

$$S = \frac{4}{K_x + 1} \left[ \frac{2K_x m_d}{M_p} \left( \frac{1-Y}{Y} - \frac{m_x}{M_p} \right) - \frac{m_x m_d}{M_p^2} \right] \quad (10)^*$$

Es bedeuten:

$Y = \frac{M_p}{M_p + M_e}$  = Molenbruch aus Einwaage TBP bezogen auf Summe der Einwaagen TBP und THF;

$M = \frac{M_1}{M_p}$  = Molverhältnis aus Einwaage CCl<sub>4</sub> bezogen auf Einwaage TBP.

Der Dimerisationskonstanten  $K_d$  von TBP in CCl<sub>4</sub> wurde der bereits früher für 32°C ermittelte Wert  $K_d = 0.53$  [Molen-

\*) In der früheren Arbeit [4] haben sich in den hier mit einem Stern versehenen Formeln zu unserem Bedauern Schreibfehler eingeschlichen, die hiermit korrigiert werden.

bruch<sup>-1</sup>] zugrunde gelegt. Für die chemische Verschiebung der Dimeren ergab sich für 32°C  $\delta'_d = 0.58$  ppm. Mit  $\delta_m = 4.41$  ppm ist  $\delta_d = 4.99$  ppm [4].

Mit geschätzten Anfangswerten für  $K_x$  und  $\delta'_x$  wird  $\delta'$  mit den Gln. (1a), (8)–(10) bei konstanten  $M$  als Funktion von  $Y$  berechnet.  $K_x$  und  $\delta'_x$  werden dann nach der Methode der kleinsten Quadrate bis zur bestmöglichen Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Werten variiert. Die für die Ausgleichsrechnungen benötigten partiellen Ableitungen von  $\delta'$  nach  $K_x$  und  $\delta'_x$  ergeben sich zu:

$$\frac{\partial \delta'}{\partial \delta'_x} = \frac{m_x}{M_p}$$

$$\frac{\partial \delta'}{\partial K_x} = \delta'_x / \left[ K_x M_p \left( \frac{1}{m_x} + \frac{1}{m_m} + \frac{1}{M_e - m_x} - \frac{1}{N} \right) \right] \quad (12)^*$$

Die uns interessierenden Molzahlen  $m_x$  und  $m_d$  sind in den Gln. (8)–(10) nicht explizit als Funktionen der experimentell zugänglichen Größen  $Y$  und  $M$  gegeben. Sie werden deshalb iterativ mit Hilfe eines Näherungsverfahrens bestimmt [3, 4]. Dazu wird zunächst in erster Näherung die kleine Größe  $S = 0$  gesetzt. Bei vorgegebenen  $K_x$ ,  $Y$  und  $M$  werden dann mit Gl. (8)  $m_x$ , danach mit Gl. (9)  $m_d$  und anschließend mit Gl. (10)  $S$  in zweiter Näherung berechnet. Der beschriebene Rechenzyklus wird so oft wiederholt, bis die Größen  $m_x$ ,  $m_d$  und  $S$  in höherer Näherung konstant sind. Für die Ausführung der umfangreichen numerischen Rechnungen, die bei der Anwendung des Verfahrens anfallen, wurde ein Rechenprogramm für die Rechenanlage IBM 7040 geschrieben.

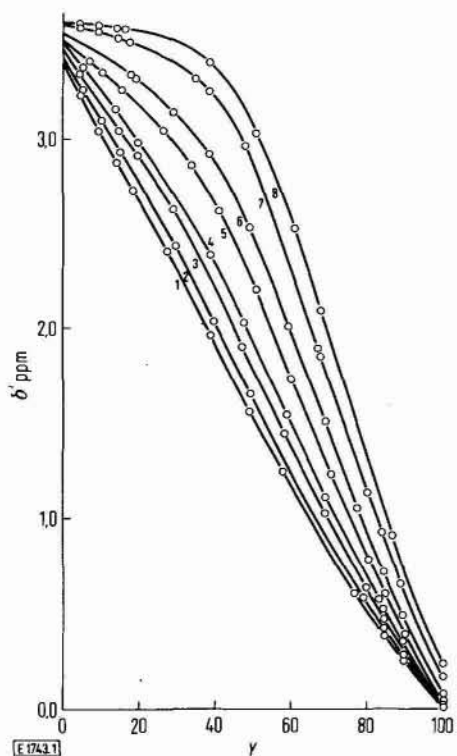


Abb. 1

Experimentelle chemische Verschiebung  $\delta'$  des Protonensignals von TBP im ternären System TBP/THF/ $CCl_4$  als Funktion von  $Y$ . Parameter ist  $M$

### Ermittlung von $K_x$ und $\delta'_x$ für die Mischassoziation zwischen TBP und THF in $CCl_4$

Die chemische Verschiebung  $\delta'$  des Protonensignals von TBP wurde als Funktion des Molenbruchs  $Y$  und des Molverhältnisses  $M$  unter strengem Feuchtigkeitsausschluß gemessen. Die Ergebnisse von acht Meßreihen, in denen  $M$  und  $Y$  in weiten Grenzen variieren, sind in Abb. 1 dargestellt. Für eine gegebene Meßreihe ist  $M$  konstant, während  $Y$  von ca. 5 auf 100 Mol-% anwächst.

Mit steigendem  $Y$  nimmt die TBP-Konzentration der Lösungen zu. Für  $Y = 100$  Mol-% geht das ternäre System TBP/THF/ $CCl_4$  in das binäre System TBP/ $CCl_4$  über, das bereits früher untersucht wurde [4].

Mit steigendem  $M$  wächst die Konzentration des Lösungsmittels  $CCl_4$  im Verhältnis zu TBP.

Die experimentellen Daten wurden nach dem beschriebenen Näherungsverfahren ausgewertet und zur Berechnung der Assoziationskonstante  $K_x$  und der chemischen Verschiebung  $\delta'_x$  für die Mischassoziate zwischen TBP und THF verwendet. Die für die verschiedenen Meßreihen ermittelten Werte sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Um die erhaltenen Ergebnisse besser zu veranschaulichen, wurden in Abb. 2 für die Meßreihen 2, 5 und 7 die durch Ausgleichsrechnung ermittelten Funktionen  $\delta'(Y)$  (Abb. 2, ausgezogene Kurven) den experimentellen Daten gegenübergestellt.

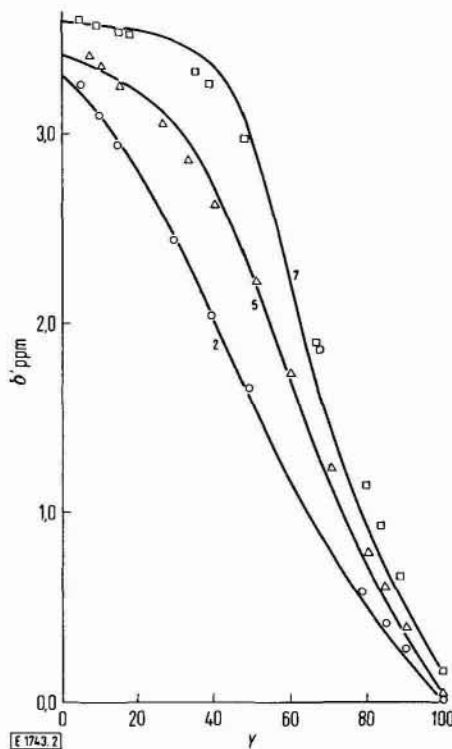


Abb. 2

Chemische Verschiebung  $\delta'$  von TBP im System TBP/THF/ $CCl_4$  als Funktion von  $Y$  für die Meßreihen 2, 5 und 7. Parameter ist  $M$ . Berechnete Kurven: —

Experimentelle Werte für Meßreihe 2: ○; 5: △; 7: □



