

**Bestimmung von Gaskonzentrationen in flüssigen Medien mittels NMR-Spektroskopie:
Eine Methode für kinetische und in-situ Studien**

Dissertation

zur

Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von

Mario Baseda Krüger, geb. am 30.12.1972

in Herne (Nordrhein-Westfalen)

Einreichung der Dissertation: 27.11.2012

1. Gutachter

Priv.-Doz. Dr. Wolfgang Baumann

Leibniz-Institut für Katalyse e. V. an der Universität Rostock

2. Gutachter

Prof. Dr. Ralf Ludwig

Institut für Chemie der Universität Rostock

Tag des wissenschaftlichen Kolloquiums: 30.04.2013

Selbständigkeitserklärung

Ich gebe folgende Erklärung ab:

1. Die Gelegenheit zum vorliegenden Promotionsvorhaben ist mir nicht kommerziell vermittelt worden. Insbesondere habe ich keine Organisation eingeschaltet, die gegen Entgelt Betreuerinnen/Betreuer für die Anfertigung von Dissertationen sucht oder die mir obliegenden Pflichten hinsichtlich der Prüfungsleistungen für mich ganz oder teilweise erledigt.
2. Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Rostock, den 27.11.2012

gez. Mario Baseda Krüger

Publikationen, Vorträge und Posterbeiträge

Teile dieser Arbeit wurden bereits als Publikation, Vortrag oder Posterbeitrag veröffentlicht.

- M. Baseda Krüger, W. Baumann, D. Selent: „Gaseinleitungs- und -zirkulationsvorrichtung für NMR in-situ Studien mit gasförmigen Reagenzien.“ Poster, *43. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*, Weimar **2010**.
- M. Baseda Krüger, W. Baumann: „Quantifizierung gasförmiger Substrate mittels ^1H NMR-Spektroskopie (qNMR) für unterschiedlichste Einsätze wie beispielsweise die Bestimmung von Gaslöslichkeiten oder kinetische in-situ Untersuchungen von Drucksystemen.“ Poster, *13. Norddeutsches Doktorandenkolloquium*, Greifswald **2010**.
- M. Baseda Krüger, W. Baumann: „Quantifizierung gelöster Gase in organischen Lösemitteln.“ Vortrag, *GDCh-Diskussionstagung: Praktische Probleme der Kernresonanzspektroskopie*, Erlangen **2011**.
- M. Baseda Krüger, C. Selle, D. Heller, W. Baumann: „Method for measuring of gas concentrations in solutions by qNMR.“ Poster, *Euromar 2011 Magnetic Resonance Conference: 33. Discussion Meeting of the MR Spectroscopy Division of the GDCh, 8. European Federation of EPR Groups Meeting*, Frankfurt am Main **2011**.
- M. Baseda Krüger, C. Selle, D. Heller, W. Baumann: „Determination of Gas Concentrations in Liquids by Nuclear Magnetic Resonance: Hydrogen in Organic Solvents.“ *J. Chem. Eng. Data* **2012**, 57, 1737-1744.
- M. Baseda Krüger, C. Selle, D. Heller, W. Baumann: „Quantitative Bestimmung von Gaslöslichkeiten (z. B. Wasserstoff) in diversen flüssigen Medien mittels NMR-Spektroskopie.“ Vortrag, *15. Norddeutsches Doktoranden-Kolloquium der anorganischen Chemie*, Walsrode **2012**.
- M. Baseda Krüger, C. Selle, D. Heller, W. Baumann: „Quantifizierung mit selektiven Impulsen.“ Poster, *NMR-Benutzertagung der Fa. Bruker Biospin GmbH*, Ettlingen **2012**.
- M. Baseda Krüger, C. Selle, D. Heller, W. Baumann: „Quantifizierung mit selektiven Pulsen.“ Vortrag, *GDCh-Diskussionstagung: Praktische Probleme der Kernresonanzspektroskopie*, Erlangen **2013**.
- G. Wienhöfer, M. Baseda Krüger, C. Ziebart, F. A. Westerhaus, W. Baumann, K. Junge, R. Jackstell, M. Beller: „Selective Hydrogenation of Nitroarenes using Well-defined Iron-Phosphine Catalysts.“ Eingereicht bei *Chem. Commun.* **2013**.

Zwei Dinge sind zu unserer Arbeit nötig: Unermüdliche Ausdauer und die Bereitschaft, etwas, in das man viel Zeit und Arbeit gesteckt hat, wieder wegzuwerfen.

Albert Einstein, *14.03.1879, † 18.04.1955

Deutscher Physiker und Nobelpreisträger

...meine Tochter Julia

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Leibniz-Institut für Katalyse e. V. an der Universität Rostock angefertigt. An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich in meiner Zeit als Doktorand begleitet und unterstützt haben.

Ein besonderer Dank gilt Herrn PD Dr. Wolfgang Baumann, für die wunderbare Betreuung und das mir entgegengebrachte Vertrauen zur Durchführung dieser Arbeit. Seine wohlwollende Anleitung zum selbständigen wissenschaftlichen Arbeiten, sowie die wissenschaftlichen Freiräume in der Bearbeitung des Themas, und die niemals verschlossene Tür für Diskussionen mit zahlreichen Anregungen und kritischen Hinterfragungen der Ergebnisse, was schließlich die Basis für eine erfolgreiche Promotion darstellt.

Gleichermaßen danke ich Herrn Prof. Dr. Detlef Heller, der im Grunde den Einfall zum Thema der Gaslöslichkeitsbestimmung per NMR hatte. Dabei seien auch seine überzeugenden Vorschläge oder auch konstruktiven Kritiken hinsichtlich vieler technischer Fragestellungen zu nennen, die schließlich auch zum Gelingen der zahlreichen Experimente mit beigetragen haben.

Des Weiteren gilt ein besonderer Dank Carmen Selle, die unermüdlich die vielen Proben akribisch vorbereitet hat.

Frau Anja König, Frau Antje Meißner und Herrn Gerrit Wienhöfer danke ich für die hervorragende Zusammenarbeit: Sie stellten die Chemie und ich die spektroskopische Methode mit allen technischen Voraussetzungen bereit, was letztendlich zu äußerst interessanten Daten führte.

Allen Mitarbeitern der Analytik danke ich für das tolle Arbeitsklima und die gute Zusammenarbeit, sowie jegliche notwendige Unterstützung. Besonders nennen möchte ich hier Herrn Andreas Koch, der mir in vielen technischen Angelegenheiten hilfsbereit zur Seite stand.

Herrn Matthias Auer danke ich für die genau nach Wunsch hergestellten Glasgeräte, sowie den Herren aus der Werkstatt, vor allem aber Herrn Gerd Ackermann, der die nicht immer leicht umzusetzenden Aufträge präzise und dennoch schnell ausgeführt hat. Ebenso Danke ich den Damen und Herren aus dem Einkauf, die immer zügig die erforderlichen Materialien beschafft und bis ins Büro gebracht haben.

Für die angenehme Arbeitsatmosphäre in unserer „Denkzelle“ 086 danke ich den Herren Dr. Michael Bartoszek und Dr. Leif Knöpke bzw. Frau Ulrike Bratsch.

Ich bedanke mich bei Herrn Dr. Jochen K. Lehmann aus der physikalischen Chemie der Universität Rostock für die Dichtebestimmungen von wässrigen Maleinsäurelösungen, sowie bei Frau Dr. Ute Marx und Herrn Eberhard Humpfer von der Firma Bruker Bio-Spin GmbH für die Hilfsbereitschaft bei der Klärung NMR-spezifischer Fragen.

Für die finanzielle Unterstützung bedanke ich mich bei der Evonik Industries und der Leibniz-Gemeinschaft mit dem „Pakt für Forschung und Innovation.“

Das letzte Dankeschön, doch eigentlich an erster Stelle, gilt meiner Familie und meiner Freundin Aneta mit unserem kleinen Töchterchen Julia für die großartige seelische und moralische Unterstützung, deren Verständnis und gewährter Rückhalt, sowie die nicht nachlassende Aufmunterung besonders in der Endphase dieser Arbeit.

Zusammenfassung

Die Bestimmung von Gaskonzentrationen in flüssigen Medien unter Verwendung der NMR-Spektroskopie stellt vor allem in undeuterten Lösemitteln, aufgrund der ungünstigen Mengenverhältnisse, eine große Herausforderung dar. Eine mögliche Lösung dieses Problems bietet die in dieser Arbeit entwickelten Methode „SelPULCON“. Ein wichtiges Element dieser Methode ist dabei die selektive Anregung des gelösten Gases, wodurch eine quantitative Auswertung des entsprechenden Signals gewährleistet wird. Mit dieser Methode lassen sich jetzt Gaskonzentrationen in statischen und dynamischen Systemen sicher und verlässlich bestimmen. Demonstriert wird dies sowohl anhand gesättigter Wasserstofflösungen in diversen flüssigen Medien, wobei das 95%-Konfidenzintervall eine Unsicherheit von ca. 3% beinhaltet, als auch anhand von Anwendungsbeispielen bei denen während der Reaktion die Wasserstoffkonzentrationen zeitaufgelöst, also in-situ, zur Berechnung von kinetischen Daten, bestimmt wurden.

Abstract

The determination of gas concentrations in liquid media using NMR-Spectroscopy is a major challenge, particularly in undeuterated solvents, due to the unfavourable proportions. A possible solution to this problem provides the method “SelPULCON”, which was developed in this work. One important element of this method is the selective excitation of the dissolved gas which guarantees for a quantitative analysis. With this method it is now possible to determine gas concentrations in static and dynamic systems in a secure and reliable manner. This is demonstrated by means of saturated solutions of hydrogen in various liquid media, in which the uncertainty is about 3% with a confidence level of 95%, and by means of application examples, at which the hydrogen concentrations were determined time-resolved during the reaction, that means in-situ, for the calculating of kinetic data.

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
∇	Nabla-Operator
\propto	... ist proportional zu ...
AQ	Akquisition → Aufnahme und Digitalisierung des FID (acquisition time)
D1	Relaxationsdelay (delay)
D20	Zeitkonstante (delay)
DW	Zeit zwischen zwei Datenaufnahmepunkten (dwell time)
FID	Freier Induktionsabfall (free induction decay)
\hbar	$h(2\pi)^{-1}$
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LB	Signalverbreiterungsfaktor (line broadening)
NS	Anzahl der Scans (number of scans)
P1	Impulslänge (pulse length)
P11	Impulslänge für selektive Anregung (pulse length)
PL1	Impulsleistung (power level)
Pulsprg	Pulsprogramm
RG	Verstärkerleistung (receiver gain)
SFO1	Trägerfrequenz des HF-Impulses (irradiation frequency)
SI	Datenpunkte in der Frequenzdomäne (real spectrum size)
SP1	Impulsform und -leistung für selektive Anregung (shape pulse parameter)
SWH	spektrale Breite (spectral width in Hz)
TD	Datenpunkte in der Zeitdomäne (time domain parameter)
VC	variable Liste mit Repetitionswerten (variable counter list)
VD	variable Zeitliste (variable delay list)

Inhaltsverzeichnis

Selbständigkeitserklärung	I
Publikationen, Vorträge und Posterbeiträge	III
Danksagung	IX
Zusammenfassung	XI
Abstract	XI
Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	XIII
Inhaltsverzeichnis	XV
1 Einleitung	1
1.1 NMR-Spektroskopie	1
1.2 Gaslöslichkeiten	2
2 Theoretischer Teil	3
2.1 Grundlagen der quantitativen NMR-Spektroskopie (qNMR)	3
2.1.1 Sendefrequenz und spektrale Breite	3
2.1.2 Aufnahmeparameter	5
2.1.3 Relaxation	5
2.1.4 Strahlungsdämpfung (radiation damping)	7
2.1.5 Prozessieren der Spektren	9
2.1.6 Quantitative NMR-Spektroskopie als primäre Methode	11
2.2 Molekularer Wasserstoff in der NMR-Spektroskopie	11
2.3 Grundlagen zur Löslichkeit von Gasen	17
2.3.1 Darstellungsmöglichkeiten von Gaslöslichkeiten	17
2.3.2 Lösungsmodelle	18
2.3.3 Allgemeine Methoden zur Gaslöslichkeitsbestimmung	21
2.3.4 Publierte Daten und deren Vertrauenswürdigkeit	22
3 Zielsetzung der Arbeit	25
4 Entwicklung einer Methode zur Gaskonzentrationsbestimmung mittels qNMR	27

4.1	Referenzierung: intern vs. extern	27
4.2	Referenzlösungen	33
4.3	Anregung molekularen Wasserstoffs in Lösung: selektiv vs. unselektiv	35
4.4	Methode: SelPULCON	42
4.5	Relaxationseinflüsse	43
4.6	Prozessieren der Spektren	48
4.7	Unsicherheitsbetrachtung	50
4.7.1	Unsicherheitsbeitrag der Referenzlösung	54
4.7.2	Unsicherheitsbeitrag der Integration	57
4.7.3	Unsicherheitsbeitrag von Temperatur, Impulslänge und Gesamtdruck	57
4.7.4	Unsicherheitsbeitrag der Messvolumina	58
4.7.5	Unsicherheit der Messmethode	58
4.8	Diskussion	63
5	Validierung der Methode „SelPULCON“ zur Gaslöslichkeitsbestimmung	65
5.1	Datenbearbeitung und -konvertierung	65
5.2	Wasserstoff gelöst in Alkoholen	67
5.2.1	Wasserstoff in Methanol	67
5.2.2	Wasserstoff in Ethanol	69
5.2.3	Wasserstoff in 2,2,2-Trifluorethanol	70
5.2.4	Wasserstoff in Propan-2-ol	71
5.3	Wasserstoff gelöst in halogenierten Alkanen	72
5.3.1	Wasserstoff in Dichlormethan	72
5.3.2	Wasserstoff in 1,2-Dichlorethan	73
5.4	Wasserstoff gelöst in Aromaten	74
5.4.1	Wasserstoff in Benzol	74
5.4.2	Wasserstoff in Toluol	75
5.5	Diskussion	76

6	Modifizierung der Gaseinleitungs- und -zirkulationsvorrichtung	79
6.1	Beschreibung der Anlage	79
6.2	Optimierung des Reinigungsprozesses	81
6.3	Anlagenerweiterung zur gezielten Zudosierung flüssiger Medien	82
6.4	Anwendungsbeispiele	86
6.4.1	Sättigungskurve als Funktionsnachweis	86
6.4.2	Kinetische Untersuchung ausgewählter Hydrierreaktionen	88
6.4.3	In-situ Untersuchung der homogen katalysierten Hydrierung von Zimtaldehyd zu Zimtalkohol	91
6.4.4	In-situ Untersuchung zu Rhodium-katalysierten Kupplung von 1-Octin mit Benzoesäure	95
7	Zusammenfassung	99
8	Literaturverzeichnis	101
9	Anhang	109
9.1	Reziprozitätsprinzip	109
9.2	Experimenteller Teil	112
9.2.1	Chemikalien, Geräte und Parameter	112
9.2.2	Handhabung der Gaseinleitungs- und -zirkulationsvorrichtung	115
9.2.2.1	Befüllen des NMR-Probenröhrchens mit der zu untersuchenden Lösung	115
9.2.2.2	Befüllen und Verwenden der Probenschleife	116
9.2.2.3	Verwendung der Anlage (Bild 6.1)	118
9.2.3	Herstellen gesättigter Wasserstofflösungen	119
9.2.4	Verwendete Impulsprogramme	120

1 Einleitung

1.1 NMR-Spektroskopie

In den 1940er Jahren wurde die NMR- (engl. nuclear magnetic resonance, dt. Kernmagnetische Resonanz) Spektroskopie zum ersten Mal von F. Bloch [1] und E. M. Purcell [2] unabhängig voneinander beschrieben, wofür schließlich beide in den 1950er Jahren den Nobelpreis für Physik bekamen. Seitdem gab es eine rasante Entwicklung in diesem Bereich und die NMR-Spektroskopie hat erheblich an Bedeutung gewonnen, so dass deren Anwendung in vielen naturwissenschaftlichen Gebieten gleichermaßen zunahm. So wurde z. B. in den 1950er Jahren der Einfluss der chemischen Umgebung, sowie die gegenseitige Beeinflussung der Kerne untereinander erkannt und untersucht, was auch zur Beschreibung des Kern-Overhauser-Effektes führte, der eine wesentliche Rolle in der Kernmagnetischen Resonanz-Spektroskopie spielt. Zunächst wurden die NMR-Experimente mit der sogenannten „Continuous-Wave“ Technik gemessen, die allerdings sehr zeitaufwendig war, bis schließlich in den 1960er Jahren die erheblich schnellere Puls-Fourier-Transformation von R. R. Ernst [3] publiziert, und in den 1970er Jahren maßgeblich eingeführt wurde. Bei dieser Technik werden alle Kerne eines Isotops gleichzeitig angeregt und aus dem aufgezeichneten Interferogramm das Spektrum mittels der Fouriertransformation errechnet. Dafür bekam Ernst 1991 den Nobelpreis für Chemie. Die Einführung von supraleitenden Magneten in der NMR-Spektroskopie ermöglichte in den 1970er Jahren den Zugang zu hohen magnetischen Flussdichten, was eine verbesserte Auflösung und Empfindlichkeit mit sich brachte. Im gleichen Zeitraum führten die Arbeiten von P. C. Lauterbur [4] mit wesentlichen Beiträgen von P. Mansfield [5] dazu, dass die NMR-Spektroskopie, als bildgebendes Verfahren unter dem Namen Magnetresonanztomographie, auch für diagnostische Zwecke in die Medizin eingezogen ist. Dafür erhielten sie gemeinsam 2003 den Nobelpreis für Medizin. Parallel zu den genannten Entwicklungen wurden auch die Impulstechniken immer weiter optimiert. So konnte in den 1980er Jahren über weiterentwickelte Multi-Impuls-Sequenzen der Informationsgehalt eines Experiments beachtlich erhöht werden, was damit zur Entwicklung von zwei- und mehrdimensionalen Aufnahmetechniken für die Strukturaufklärung führte. So haben K. Wüthrich und andere die mehrdimensionale NMR-Spektroskopie zu einer starken Analysetechnik in der Molekularbiologie ausgebaut, die dabei besonders zur Analyse von Proteinen genutzt wird. Für Arbeiten zur Strukturaufklärung von Proteinen bekam Wüthrich 2002 schließlich den Nobelpreis für Chemie. Die Verwendung von gepulsten Feldgradienten führte in den 1990er Jahren zu einer Weiter- bzw. Neuentwicklung von Messmethoden mit zusätzlichen positiven Eigenschaften. Seit den 2000er Jahren werden Magneten mit immer stärkeren Flussdichten entwickelt, um so die spektrale Dispersion weiter zu erhöhen. Auch wird die NMR-Spektroskopie nicht mehr ausnahmslos für sich alleine angewandt, sondern zum Teil auch mit chromatographischen Methoden gekoppelt bei Routinemessungen eingesetzt. Diese rasante Entwicklung in der NMR-Spektroskopie, die bei weitem noch nicht abgeschlossen ist, ist der Grund für die breite Anwendung dieser Technologie in vielen Bereichen der Naturwissenschaft. So wird die NMR-Spektroskopie in der Strukturchemie zur Bestimmung von Makromolekülstrukturen (z. B. Proteine) mit dem Ergebnis hochaufgelöster dreidimensionaler Strukturen eingesetzt. Diese Technik wird dabei ergänzend zur Röntgenstrukturanalyse verwendet, da sie den Vorteil bietet, die Strukturen in flüssiger oder flüssig-kristalliner Form zu bestimmen, während die Röntgenstrukturanalytik nur für kristalline Materialien geeignet ist. In der

Physik und Technik nutzt man die NMR-Spektroskopie zur Untersuchung von Wechselwirkungen zwischen Atomen wie auch zur magnetischen Feldverteilung in Festkörpern. Durch die Entwicklung kleiner und transportabler Geräte, die zur Untersuchung auf das Objekt gelegt werden, besteht die Möglichkeit zur zerstörungsfreien Prüfung organischer Werkstoffe und Produkte vor Ort [6]. Insbesondere können Materialheterogenitäten und Veränderungen bei Belastungstests und im Betrieb erfasst werden, wobei die Messparameter die molekularen und morphologischen Eigenschaften von Kunststoffen charakterisieren. Über die Untersuchung der Dichteverteilung einer Atomsorte in einem Körper, wird diese Technologie in der Medizin für bildgebende Zwecke eingesetzt. Dabei werden Schnittbilder des menschlichen oder tierischen Körpers erzeugt, die eine sehr gute Beurteilung der Organe und vieler Organveränderungen erlauben. Aber der wichtigste Einsatz der NMR-Spektroskopie findet in der analytischen Chemie statt. Vor allem durch den zerstörungsfreien Nachweis von Inhaltsstoffen einer Probe, wie auch den selektiven Eigenschaften in der Strukturanalytik, ist die NMR-Spektroskopie in fast jedes chemisch forschende Labor eingezogen, wobei mittlerweile auch immer mehr quantitative Fragestellungen mit dieser Technologie beantwortet werden. Der Grund hierfür findet sich zum einen in der im Prinzip einfachen Durchführung einer Messung, und zum anderen in der vorteilhaften Eigenschaft, dass die Signalintensität direkt proportional zur Anzahl der Kerne im betrachteten Volumenelement ist, die zu dem Signal beitragen (Kapitel 2.1), so dass eine mittels NMR durchgeführte Quantifizierung direkt zur Stoffmengenkonzentration führt. Diese Eigenschaften führten dazu, dass das Akronym qNMR für **quantitative nuclear magnetic resonance** mittlerweile einen festen Platz in der NMR-Gemeinschaft eingenommen hat.

1.2 Gaslöslichkeiten

In der Natur finden sich zahlreiche Beispiele, die zeigen, dass Gase sich in Flüssigkeiten zu lösen vermögen. So wäre z. B. das menschliche Leben nicht möglich, wenn das Blut den Sauerstoff nicht aufnehmen könnte. Weiterhin würde kein höheres Leben im Meer existieren, wenn das Wasser nicht den für die Atmung nötigen Sauerstoff lösen würde. Viele Prozesse aus der Umwelt, Medizin, Industrie und chemischen Laboratorien beinhalten somit das Lösen von Gasen in Flüssigkeiten. Aus diesem Grund besteht schon seit langem der Wunsch, die Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten zu quantifizieren. Einer der ersten publizierten Artikel bezüglich gemessener Gasabsorptionen wurde bereits von Bunsen im Jahre 1855 veröffentlicht [7]. Seitdem hat sich viel getan auf diesem Gebiet. So wurden eine Vielzahl von Apparaturen und Methoden vorgestellt bzw. weiterentwickelt, um Gaslöslichkeiten in den unterschiedlichsten Medien und bei unterschiedlichsten Bedingungen zu bestimmen, wobei die meisten etablierten Methoden auf einer Änderung des Druckes oder Volumens basieren, und die Bestimmung damit indirekt erfolgt. Dabei erschwert der große experimentelle Aufwand derartiger Methoden erheblich die Möglichkeit, Gaslöslichkeiten von Reaktionslösungen während einer Reaktion, also in-situ, zu bestimmen. Jedoch beruhen entwickelte mathematische Modelle und Theorien, die das Löslichkeitsverhalten von Gasen bei den unterschiedlichsten Bedingungen erklären und beschreiben sollen, auf experimentell bestimmten Werten. Die Qualität derartiger Modelle hängt somit zwangsläufig mit der Qualität der experimentellen Werte zusammen. Dabei sind exakte Modelle überaus hilfreich für die moderne Wissenschaft, um beispielsweise Reaktionsprozesse in der chemischen Industrie zu optimieren oder genaue Vorhersagen bezüglich des Klimawandels zu machen.

2 Theoretischer Teil

2.1 Grundlagen der quantitativen NMR-Spektroskopie (qNMR)

Die NMR-Spektroskopie als Quantifizierungsmethode haben Malz und Jancke bereits hinreichend evaluiert [8]. In den folgenden Kapiteln werden lediglich kurz die relevanten Aspekte bezüglich der quantitativen NMR-Spektroskopie (qNMR), basierend auf den Lehrbüchern von Friebolin [9], Simpson [10] und Cavanagh *et al.* [11], besprochen.

Als erstes sei im Hinblick auf die NMR-Spektroskopie die vorteilhafte Eigenschaft der direkten Proportionalität von Signalintensität zur Anzahl der Kerne im betrachteten Volumenelement, die zu diesem Signal beitragen, genannt. Jedoch müssen für eine korrekte quantitative Versuchsdurchführung einige Punkte beachtet werden:

- Die Amplituden der Frequenzkomponenten des Impulses nehmen mit zunehmendem Abstand zur Senderfrequenz ab, so dass Kerne mit unterschiedlicher Resonanzfrequenz mitunter nicht gleich stark angeregt werden (Kapitel 2.1.1 und 2.1.2).
- Die Wartezeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Impulsen muss dabei so lang gewählt werden, dass das System durch Relaxation wieder ins thermische Gleichgewicht kommen kann (Kapitel 2.1.3 und 2.1.4).
- Ein Signal wird im Rechner über eine bestimmte Anzahl von Datenpunkten gespeichert. Bei der Integration des Signals wird jedoch die Fläche, die durch die direkten Verbindungslinien dieser Punkte begrenzt ist, bestimmt. Je enger dabei die Punkte liegen, desto höher die digitale Auflösung (bessere Darstellung des Signals) und umso genauer wird das Integral (Kapitel 2.1.5).
- Bei der Anwendung von Entkopplungs-/Unterdrückungsexperimenten muss berücksichtigt werden, dass eine eventuelle Beeinflussung des quantitativ auszuwertenden Signals besteht (Kapitel 4.3).

2.1.1 Sendefrequenz und spektrale Breite

Die bei einem NMR-Experiment verwendeten Impulse hängen vom gewünschten Versuch ab. Sollen z. B. alle Kerne eines Isotops in einer Probe angeregt werden, werden sogenannte unselektive Impulse eingesetzt. Derartige Impulse besitzen eine Rechteckform, d. h. sie werden mit hoher Leistung und kurzer Dauer eingestrahlt, um so ein breites Frequenzband zu erzeugen. Der für die Anregung der Kerne verwendbare Frequenzbereich entspricht $\nu_1 \pm \tau_p^{-1}$ mit der Trägerfrequenz des HF-Impulses ν_1 (typischerweise einige hundert MHz) und der Impulslänge τ_p , so dass sämtliche Kerne eines Isotops in der Probe, deren Resonanzfrequenzen sich in diesem Frequenzbereich befinden, mit einem Impuls angeregt werden. Dies bedeutet aber auch, dass die während der Akquisitionszeit induzierte Spannung einem Interferogramm entspricht, wobei die einzelnen Frequenzen sich in einem engen Bereich von wenigen kHz über und unter der Senderfrequenz ν_1 befinden, wenn diese in die Mitte des Anregungsbereiches gelegt wurde. Für die weitere Verarbeitung ist es aus technischen Gründen aber von

Vorteil, absolute Frequenzen, die weit unter dem MHz-Bereich liegen, zu verwenden. Eine Möglichkeit wie man dies erreichen kann zeigt folgende Prozedur: Man nimmt die Generatorfrequenz ν_1 als Referenzbasis. Ein weiterer getrennter Generator, der sogenannte „local oscillator“, erzeugt dann eine neue Frequenz durch Addition der Generatorfrequenz mit einer Zwischenfrequenz $\nu_{i.f.}$ (i. f.: intermediate frequency, diese entspricht einer Frequenz von nur einigen wenigen MHz), und mischt diese ($\nu_1 + \nu_{i.f.}$) mit dem NMR-Signal, um ein Signal zu bilden, dessen Frequenz die Differenz beider ist. Ein Verstärker, der auf die Zwischenfrequenz abgestimmt ist, verstärkt dieses Signal. Ein phasempfindlicher Detektor vergleicht dann das verstärkte Zwischenfrequenzsignal mit einer Zwischenfrequenzspannung, die vom „local oscillator“ abgeleitet ist, woraus ein Signal mit relativ niedrigen Frequenzen resultiert, die den Differenzen zwischen Generatorfrequenz und den in der Empfängerspule empfangenen Frequenzen entsprechen. Diese beschriebene Prozedur führt aber dazu, dass nur die Absolutwerte der Differenzen zwischen Signal- und Referenzfrequenz bestimmt werden. Auf diese Weise kann jedoch nicht unterschieden werden zwischen einem Signal mit höherer Frequenz als ν_1 und einem solchen mit um den gleichen Betrag niedrigerer Frequenz. Damit aber die volle Breite des über die Impulslänge definierten Frequenzbandes genutzt werden kann, benutzen heutzutage viele NMR-Spektrometer die sogenannte Quadraturdetektion. Dieses Verfahren verwendet einen Detektor mit zwei phasensensitiven Detektorkanälen, wobei das Eingangssignal in einem dieser Kanäle um 90° phasenverschoben ist. Die Phasenverschiebung wird dadurch erzielt, dass das Eingangssignal in beide Kanäle gesplittet und nach oben beschriebener Prozedur mit der Referenzfrequenz gemischt wird, wobei eines dieser gesplitten Signale mit einer Referenzfrequenz gemischt wird, die um 90° phasenverschoben ist. Das eine Signal entspricht dann einer kosinusmodulierten Frequenz und das andere einer Sinusmodulation bei gleicher Frequenz. Werden schließlich beide Komponenten für die Fourier-Transformation verwendet, lassen sich aufgrund ihrer verschiedenen Phasen Frequenzen unterscheiden, die größer oder kleiner als die Referenzfrequenz sind und ν_1 kann in die Mitte des zu beobachtenden Spektrenbereichs gelegt werden. Dies hat den Vorteil, dass die Breite des Frequenzbereiches eines Impulses schmaler sein kann, als wenn dieser an den Rand des Anregungsbereiches gelegt werden müsste. Da die Frequenzbreite eines Impulses invers proportional zu seiner Einstrahlungsdauer ist, kann die Impulslänge somit erhöht und seine Leistung, für einen vorgegebenen Auslenkungswinkel, reduziert werden. Tatsächlich ist aber die Leistung im Zentrum des Anregungsbereiches am größten, und fällt zu den Rändern hin ab^a. Für rein qualitative Auswertungen spielt dies keine Rolle, wohl aber bei quantitativer Fragestellung. So sollte der Abstand des zu integrierenden Signals zur Generatorfrequenz nicht zu groß sein. Im Idealfall ist diese Differenz Null und ν_1 entspricht dem entscheidenden Signal. Den Zustand solcher Signale bezeichnet man als „on-resonant“.

Die gesamte Spektrenbreite, die aufgezeichnet wird, kann mit den heutigen modernen Spektrometern im Prinzip beliebig angepasst werden, da die Gefahr, dass Signale die außerhalb dieses Fensters liegen ins Spektrum eingefaltet werden, durch die Verwendung digitaler Filter verhindert wird.

^a Auch ein unselektiver Impuls ist strenggenommen kein idealer Rechteckimpuls.

2.1.2 Aufnahmeparameter

Das Reziproke der Digitalisierungsrate $v_{A/D}$ ist die sogenannte „dwell time“ DW

$$DW = v_{A/D}^{-1}, \quad (2.1)$$

die dem zeitlichen Abstand zwischen zwei Datenpunkten in der Zeitdomäne entspricht. Gemäß dem Nyquist-Theorem steht diese mit der erfassbaren spektralen Breite SWH in dem Zusammenhang

$$DW = \frac{1}{2 \cdot SWH}. \quad (2.2)$$

Die gesamte Akquisitionszeit (AQ) setzt sich somit zusammen aus dieser „dwell time“ und der Anzahl der Datenpunkte in der Zeitdomäne (TD)

$$AQ = DW \cdot TD = \frac{TD}{2 \cdot SWH}. \quad (2.3)$$

Da die „dwell time“ im Prinzip über das Nyquist-Theorem vorgegeben ist, lässt sich die Akquisitionszeit somit nur über die Spektrenbreite und Anzahl der Datenpunkte variieren. Allerdings sollte dabei beachtet werden, dass eine zu kurze Akquisitionszeit dazu führt, dass die Datenaufnahme beendet wird, obwohl der FID noch nicht vollständig abgeklungen ist. Dieses Abschneiden in der Zeitdomäne kann nach der Fourier Transformation zu Spektrenstörungen in der Frequenzdomäne, zu sogenannten „Truncation effects“, führen. Der FID sollte deshalb soweit aufgenommen werden, bis er wieder nahezu vollständig abgeklungen ist. Eine längere Aufnahme über diesen Punkt hinaus würde dagegen nur noch statistisches Rauschen detektieren, was demnach keine zusätzlichen Informationen, allerdings Störungen durch einen höheren Rauschenanteil, hervorrufen würde. Das Signal-Rauschen-Verhältnis (S/N) lässt sich über eine größere Scanzahl (NS) verbessern. Dabei gilt die Beziehung

$$S/N \propto \sqrt{NS}, \quad (2.4)$$

was bedeutet, dass um das Signal-Rauschen-Verhältnis zu verdoppeln, eine Vervierfachung der Scanzahl notwendig ist. Dabei muss zwischen den einzelnen Scans darauf geachtet werden, dass eine ausreichende Wartezeit eingehalten wird, damit das System vor dem nächsten Impuls genügend Zeit bekommt wieder das thermische Gleichgewicht zu erreichen. Was konkret damit gemeint ist, wird im folgenden Kapitel beschrieben.

2.1.3 Relaxation

Nach Erzeugung einer transversalen Magnetisierung sollte das Spinsystem, vor einem nächsten Anregungsimpuls, wieder in den thermischen Gleichgewichtszustand zurückkehren. Diese Vorgänge werden als Relaxation bezeichnet und wurden von Bloch mathematisch analysiert. Er nahm an, dass dabei zwei Prozesse, die als 1. Ordnung einzustufen sind, parallel ablaufen. Der eigentliche Prozess, der letztendlich wieder zur thermischen Gleichgewichtslage des Systems führt, wird als Spin-Gitter-Relaxation bezeichnet. Bloch beschrieb diesen durch die Differentialgleichung

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1}. \quad (2.5)$$

M_z und M_0 entsprechen dabei der makroskopischen Magnetisierung in Feldrichtung zum Zeitpunkt t bzw. im Gleichgewichtszustand. T_1 ist eine systemspezifische Zeitkonstante für den betrachteten Kern. In Analogie zur chemischen Kinetik entspricht T_1^{-1} der Geschwindigkeitskonstante des nach 1. Ordnung ablaufenden Relaxationsprozesses. Bei diesem Vorgang wird die während der Impulseinstrahlung von den Kernen aufgenommene Energie an die Umgebung, also an das Gitter, abgegeben, wobei sie i. d. R. in thermische Energie transformiert wird. Dies geschieht jedoch nicht als spontane Emission^b, sondern bedarf hierfür fluktuierender Magnetfelder als „Vehikel“. Es existieren eine Reihe unterschiedlicher Mechanismen intra- und intermolekularer Natur, die solche Felder erzeugen können und letztendlich Kernübergänge für den Relaxationsprozess bewirken.

Der zweite parallel ablaufende Prozess ist die sogenannte Spin-Spin-Relaxation. Dieser Prozess beschreibt dabei den tatsächlichen zeitlichen Verlust der detektierbaren transversalen Magnetisierung \mathbf{M} . Mathematisch beschrieben hat Bloch diesen Prozess mit den beiden Differentialgleichungen

$$\begin{aligned} \frac{dM_{x'}}{dt} &= -\frac{M_{x'}}{T_2} \quad \text{für die } x\text{-Komponente von } \mathbf{M} \\ \frac{dM_{y'}}{dt} &= -\frac{M_{y'}}{T_2} \quad \text{für die } y\text{-Komponente von } \mathbf{M}. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Zur Vereinfachung nahm Bloch dabei an, dass das Koordinatensystem mit der Larmor-Frequenz um die z -Achse rotiert, was über die Darstellung der Komponenten als x' und y' gekennzeichnet wird. Entspricht diese Rotationsfrequenz jetzt der Präzessionsfrequenz einer definierten Kernsorte, die darüber hinaus noch identisch ist mit der Frequenz des über die x' -Komponente eingestrahlten Zusatzfeldes, vereinfacht sich das Differentialgleichungssystem (2.6) zu einer Differentialgleichung

$$\frac{dM_{y'}}{dt} = -\frac{M_{y'}}{T_2}. \quad (2.7)$$

Wie die T_1 bei der Spin-Gitter-Relaxation handelt es sich auch bei T_2 um eine systemspezifische Zeitkonstante für den betrachteten Kern, deren Inverse, ebenso in Analogie zur chemischen Kinetik, der Geschwindigkeitskonstante des nach 1. Ordnung ablaufenden Relaxationsprozesses entspricht. Die Gesamtenergie des Spinsystems ändert sich durch diesen Prozess nicht, da die Besetzungsverhältnisse nicht betroffen sind. Es geht aber die Phasenbeziehung, die die Ursache für die makroskopische transversale Magnetisierung darstellt, verloren.

Die effektive Spin-Spin-Relaxation hat jedoch noch eine weitere Ursache, die in der Inhomogenität des statischen Magnetfeldes zu finden ist. Konkret bedeutet dies, dass bei den betrachteten Kernen im gegebenen Volumenelement das effektiv wirkende Magnetfeld leicht unterschiedlich sein kann, so dass homotope Kerne, je nach

^b Eine spontane Energieemission findet auch statt, ist aber erheblich langsamer und spielt daher nur eine untergeordnete Rolle.

ihrer Lokalisation im Probenvolumen, mit etwas unterschiedlichen Larmor-Frequenzen präzedieren, was so mit der Zeit ebenfalls zum Verlust der Phasenkohärenz und damit zum Schwinden der detektierbaren transversalen Magnetisierung führt. Der Beitrag der realen Spin-Spin-Relaxation T_2 und der Inhomogenitätsbeitrag zur effektiven Spin-Spin-Relaxation T_2^* lassen sich über die Beziehung

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{\gamma \Delta B_0}{2} + \frac{1}{T_2} \quad (2.8)$$

beschreiben. Meist trägt allerdings die Inhomogenität des statischen Magnetfeldes den Hauptbeitrag zur effektiven Spin-Spin-Relaxation, und dieser ist für alle Kerne eines Isotops im betrachteten Volumenelement gleich, dabei gilt:

$$T_2^* \leq T_2 \leq T_1. \quad (2.9)$$

Mit der Relaxation nimmt jetzt die detektierbare transversale Magnetisierung, die die Resonanzfrequenz für den jeweiligen Kernübergang definiert, ab. Gemäß der Energie-Frequenz-Proportionalität nimmt damit auch der fassbare Energiezustand des Systems ab, d. h. die Energieunschärfe δE für den entsprechenden Kernübergang des Systems nimmt zu. Gemäß der Heisenbergschen Unschärferelation wird diese Energieunschärfe umso größer je kürzer die Lebensdauer τ des (angeregten) Zustandes des Spinsystems ist

$$\delta E \cdot \tau \geq \hbar, \quad (2.10)$$

je schneller das System also relaxiert, und dies zeigt sich wegen $\delta E \propto \delta \nu_L$ im frequenzdomänen Spektrum an breiter und flacher werdenden Signalen. In der Regel lassen sich diese Signale als Lorentz-Funktion beschreiben, dabei ist die Signalbreite auf halber Höhe (FWHM: full width at half maximum) durch die Gleichung

$$\text{FWHM} = \frac{1}{\pi T_2^*} \quad (2.11)$$

gegeben, die eben diesen Sachverhalt der Energie- bzw. Frequenzunschärfe widerspiegelt.

Zum Abschluss dieses Kapitels über Relaxationsmechanismen sei noch kurz auf den Kern-Overhauser-Effekt (engl. nuclear overhauser effect, NOE) hingewiesen. Dieser Effekt beschreibt die Intensitätsänderung eines Kernbeitrags in einem NMR-Experiment infolge von sogenannter „cross-relaxation“, wenn gleichzeitig ein (oder mehrere) räumlich nahestehender benachbarter Kern gesättigt wird. Für Details sei auf weitere Fachliteratur, wie z. B. Friebolin [9], hingewiesen. Da aber in dieser Arbeit keine magnetische Sättigung innerhalb eines molekularen Systems parallel zur Datenaufnahme stattfand, braucht dieser Effekt nicht berücksichtigt zu werden.

2.1.4 Strahlungsdämpfung (radiation damping)

„Radiation damping“ ist ein konzentrationsabhängiger Effekt, der bei jedem NMR-Experiment auftritt, sich aber erst bei höheren Probenkonzentrationen deutlich bemerkbar macht. Seine Ursache ist eine intrinsische Eigenschaft des erzeugten FIDs bzw. des dadurch induzierten Stroms. Während eines NMR-Experiments wird in der

entsprechenden Probe, über ein eingestrahltes magnetisches Zusatzfeld, eine transversale Magnetisierung erzeugt. Diese induziert ihrerseits in der umgebenen Probenspule einen elektrischen Strom, der wiederum Auslöser für die Entstehung eines magnetischen Wechselfeldes ist, welches eben mit dieser transversalen Magnetisierung wechselwirkt und dabei ein Zurückführen der makroskopischen Magnetisierung in den Ausgangszustand, d. h. in den Gleichgewichtszustand, bewirkt. Dieser dynamische Prozess des vom FID induzierten Stroms, der mit der transversalen Magnetisierung wechselwirkt, wird „radiation damping“ genannt, und stellt im Prinzip eine Beschleunigung der in Kapitel 2.1.3 beschriebenen Relaxation dar. Im Gegensatz zum eingestrahlten Zusatzfeld \mathbf{B}_1 ist die magnetische Flussdichte, basierend auf diesem Effekt \mathbf{B}_{rd} , nicht einheitlich, sondern lässt sich als Sinusfunktion des Auslenkungswinkels Θ beschreiben

$$|\mathbf{B}_{\text{rd}}| = \left| \frac{\sin \Theta}{\gamma T_{\text{rd}}} \right| \quad (2.12)$$

mit der Zeitkonstante T_{rd} für den „radiation damping“ Effekt, der sich mathematisch ausdrücken lässt als

$$T_{\text{rd}} = \frac{2\varepsilon_0 c^2}{\gamma f Q M_0} \quad (2.13)$$

wobei f den Füllfaktor, Q den Qualitätsfaktor des Probenkopfes, c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und ε_0 der elektrischen Feldkonstanten entspricht [12]. Das „radiation damping“ Feld \mathbf{B}_{rd} ist damit sowohl abhängig vom Auslenkungswinkel der makroskopischen Magnetisierung als auch von der Zeitkonstante T_{rd} . Der Auslenkungswinkel wird dabei maximal wenn die Bedingung

$$\Theta = n + \frac{\pi}{2} \text{ mit } n \in \mathbb{N} \quad (2.14)$$

erfüllt ist. Gleichung (2.13) zeigt, dass diese Zeitkonstante ein invers proportionales Verhältnis zur makroskopischen Magnetisierung und damit zur Probenkonzentration besitzt. Mit zunehmender Konzentration wird T_{rd} somit kleiner und der Relaxationseffekt basierend auf „radiation damping“ wird dominierend und führt zu dem Phänomen von flacher und breiter werdenden Signalen.

Bei Routinemessungen sind die Konzentrationen der NMR-Proben meist so gering, dass dieser Effekt vernachlässigt werden kann. Im Zuge dieser Arbeit spielt der Effekt des „radiation damping“ jedoch eine wesentliche Rolle, da zwar der Analyt selber immer eine sehr geringe Konzentration aufweist, aber das Lösemittel für diesen Effekt verantwortlich ist (Kapitel 3 und 4). Tritt jetzt bei einem Experiment „radiation damping“ auf, hat dies neben der beschleunigten Abnahme des freien Induktionsabfalls auch einen entscheidenden Einfluss auf die maximale Signalamplitude I^{max} (maximale Signalthöhe) [12]. Im allgemeinen Fall, wenn „radiation damping“ vernachlässigt werden kann, lässt sich diese Intensität ausdrücken als

$$I^{\text{max}} = M_0 T_2^* \sin \Theta_0 \text{ mit } T_2^* \ll T_{\text{rd}} \quad (2.15)$$

wobei Θ_0 den initialen Auslenkungswinkel direkt nach dem Impuls darstellt. Die absolute Signalamplitude ist somit proportional zum Sinus des Auslenkungswinkels Θ_0 und wird nach einem 90° bzw. 270° Winkel maximal.

Geht man dagegen von dem Fall aus, dass „radiation damping“ nicht vernachlässigt werden kann ($T_2^*/T_{rd} \geq 1$), verändert sich Gleichung (2.15) entscheidend. Bei der folgenden Gleichung (2.16) wurde ein T_2^*/T_{rd} -Verhältnis von 1 angenommen und longitudinale Relaxation vernachlässigt:

$$I^{\max} = \frac{M_0 T_{rd} \Theta_0}{2}; (-\pi \leq \Theta_0 \leq \pi) \text{ mit } T_2^* = T_{rd} \quad (2.16)$$

Wie sich zeigt, ist in diesem Fall die Signalamplitude jetzt direkt proportional zu Θ_0 , so dass die absolute maximale Signalamplitude erreicht wird wenn die Bedingung $\Theta_0 = \pm\pi$ erfüllt ist. Vergleicht man jetzt (2.16) mit (2.13) dann zeigt sich erstaunlicher Weise, dass die direkte Proportionalität von Signalamplitude zur Probenkonzentration verloren geht.

Allgemein lässt sich damit folgendes sagen: Ist bei einem NMR Experiment/Probe die Bedingung

$$T_1 \gg T_2^* \geq T_{rd} \quad (2.17)$$

erfüllt, macht sich der Effekt des radiation damping deutlich bemerkbar, was schließlich zur Folge hat, dass das Produkt aus $M_0 T_{rd}$ zu einer probenunabhängigen Konstante wird, die nur von den Geräteparametern abhängt. Experimente konnten dieses Verhalten bestätigen und zeigten, dass innerhalb eines Konzentrationsbereiches von 80% bis 4% eines Gemisches aus H_2O/D_2O die Signalamplitude sowohl konstant blieb, als auch ihren maximalen Wert bei $\Theta_0 = \pi$ besaß [13].

Für eine gegebene Probe lässt sich dem Effekt des „radiation damping“ unterschiedlich entgegenwirken. Eine Möglichkeit wäre z. B. Geräte mit geringerer Flussdichte zu verwenden und/oder den Probenkopf nicht optimal einzustellen. Letzteres findet seine Ursache darin, dass der Probenkopf unempfindlicher und damit T_{rd} verlängert wird (Q Faktor verringert sich). Wenn dies alleine jedoch nicht genügt, müssen spezifischere Methoden herangezogen werden wie z. B. die selektive Anregung (Kapitel 4).

2.1.5 Prozessieren der Spektren

Nach der Datenakquisition erfolgt schließlich die eigentliche (quantitative) Auswertung. Dazu muss zunächst das Zeitdomänensignal in das Frequenzdomänensignal transformiert werden. Meist ist vor diesem Schritt (oder in Kombination mit diesem) eine zusätzliche Bearbeitung der Rohdaten erforderlich um so z. B. eine bessere digitale Auflösung und/oder günstigeres Signal-Rauschen-Verhältnis zu erhalten. Bei den meisten NMR-Bearbeitungsprogrammen erfolgt dies unter Verwendung von sogenannten Fensterfunktionen („window function“). Was für Bearbeitungsschritte im Einzelnen dabei vorgenommen werden ist problemspezifisch. Im Laufe dieser Arbeit hat sich für eine gute quantitative Auswertung die Anwendung einer exponentiellen Fensterfunktion mit angemessenem Linienverbreiterungsfaktor bewährt, da so die anschließende Signalform symmetrischer und damit mehr einer Lorentz-Linie entspricht (für konkrete Parameter siehe Kapitel 9.2, Tabelle 9.2). Dabei wird bei den meisten NMR-Bearbeitungsprogrammen die Einflussgröße nicht als Exponent der Funktion, sondern direkt als Faktor, um den die Signale verbreitert werden sollen, angegeben. Gleichmaßen wichtig für die Symmetrie der Signale nach der Fourier-Transformation ist die digitale Darstellung des Frequenzdomänenspektrums. Hier kann mitunter ein Auffüllen der transformierten Daten mit Nullen (zero filling) hilfreich sein. In diesem Zusam-

menhang wird gesagt, dass die Anzahl der Datenpunkte, die die obere Hälfte eines Signals beschreiben, mindestens fünf betragen soll [8].

Aus gerätetechnischen Gründen werden die fouriertransformierten Signale meist nicht als reine Absorptionssignale angezeigt. Dies macht eine Phasenkorrektur des Spektrums erforderlich, damit so die Signale des üblicherweise dargestellten Realteils der komplexen Frequenzfunktion richtig angezeigt werden. Vor allem für quantitative Betrachtungen ist dies essentiell, da Auswertungen von Signalen, die keinen reinen Absorptionssignalen entsprechen, zu fehlerhaften Werten führen würden.

Gleichermaßen wie die Form der Signale hat auch die Basislinie einen entscheidenden Einfluss auf die Werte, die sich während einer quantitativen Auswertung ergeben. Besitzt die Basislinie systematische Abweichungen von der Grundlinie, führt dies zwangsläufig zu fehlerhaften Ergebnissen. Aus diesem Grund sollte grundsätzlich nach jedem Experiment die Basislinie überprüft und notfalls korrigiert werden. Je nach Probe und durchgeführtem Experiment können hierbei unterschiedliche Basislinienstörungen in Erscheinung treten. Bei „einfachen“ Spektren kann diese z. B. „nur“ in Form eines Offset auftreten, bei komplizierteren Spektren können die Störungen dagegen so massiv sein, dass eine angemessene globale Korrektur nicht möglich ist, so dass nur der Bereich, in dem das auszuwertende Signal liegt, korrigiert wird. Für eine Korrektur wird meistens eine polynomische Funktion zu dem Spektrum addiert und so die Basislinie ausgeglichen.

Im Vergleich zu anderen Methoden ist die direkte Proportionalität von Signal zu den beitragenden Kernen eine besondere Eigenschaft der NMR Spektroskopie. Dies macht die NMR-Spektroskopie auch attraktiv für quantitative Fragestellungen. Jedoch sollte in diesem Zusammenhang die Auswertung nicht über die Signalhöhe erfolgen, da diese unter dem Einfluss der effektiven transversalen Relaxation T_2^* steht^c, welche von Signal zu Signal variieren kann, sondern es ist die von T_2^* unabhängige Signalfläche zu bevorzugen [14]. Unter der Bedingung eines optimal eingestellten statischen Magnetfeldes ist der T_2^* -Einfluss auf die unterschiedlichen Signale (bezogen auf die Fläche) in einer Probe bzw. zwischen unterschiedlichen Proben immer gleich groß und kompensiert sich deshalb. Bei der entsprechenden Integration wird dabei oft versucht, einen hohen Anteil der gesamten Signalfläche zu integrieren (99% werden oft angestrebt), wozu ein Vielfaches der Halbwertsbreite des Signals in beide Richtungen integriert wird. Je nach Spektrenqualität und Problemstellung ist dieses Vorgehen nicht immer vorteilhaft, wie in Kapitel 4 noch gezeigt wird. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, die erhaltenen Integrale selber einer Korrektur zu unterziehen. Hierzu stellt z. B. das NMR-Bearbeitungsprogramm TopSpin von der Firma Bruker die Funktionen SLOPE und BIAS zur Verfügung. Die BIAS-Funktion beeinflusst dabei die Grundlinie des Integrals in vertikaler Weise, indem eine Konstante zum Spektrum addiert wird, wogegen die SLOPE-Funktion die Steigung, über die Addition einer linearen Funktion zum Spektrum, verändert. Die Integralkorrektur birgt jedoch die Gefahr einer Werteverzerrung. Dies wird noch dadurch verschärft, da derartige Korrekturen zumeist manuell durchgeführt werden und damit ein hohes Maß an Subjektivität beinhalten können, mit dem Risiko, dass der so erhaltene Integralwert mehr einem „Wunschwert“ entspricht. Bei dieser Arbeit wurde aus diesem Grund gänzlich auf diese Korrektur verzichtet (Kapitel 4).

^c Beim Auftreten von radiation damping wird die Signalhöhe sogar probenunabhängig (Kap. 2.1.4).

2.1.6 Quantitative NMR-Spektroskopie als primäre Methode

Das CCQM (Comité Consultatif pour la Quantité de Matière) hat 1998 das Konzept der primären Methoden wie folgt definiert [15]:

“A primary method of measurement is a method having the highest metrological qualities, whose operation can be completely described and understood, for which a complete uncertainty statement can be written down in terms of SI units.

A primary direct method: measures the value of an unknown without reference to a standard of the same quantity.

A primary ratio method: measures the value of a ratio of an unknown to a standard of the same quantity; its operation must be completely described by a measurement equation.”

Konkret bedeutet dies, dass die Entscheidung, ob eine Methode als primär betrachtet werden kann neben einer hohen Präzision und Genauigkeit davon abhängig ist, ob der physikalische Kontext, auf dem die Methode beruht, vollständig verstanden und inklusive möglicher Fehlerquellen beschreibbar ist. Dabei ist zwischen direkten und relativen primären Methoden zu unterscheiden. Wie bereits Jancke ausführte, erfüllt die quantitative NMR-Spektroskopie hervorragend die Bedingung einer relativen primären Methode [16].

2.2 Molekularer Wasserstoff in der NMR-Spektroskopie

Die allgemein große Bedeutung des Wasserstoffs, da er u. a. Reaktionspartner vieler chemischer Reaktionen ist wie beispielsweise bei der Hydrierung, der Hydroformylierung oder auch der Wasserstofferzeugung, war ein Grund, warum die Ausarbeitung einer NMR-spektroskopischen Quantifizierungsmethode zur Bestimmung von Gaskonzentrationen beispielhaft an gesättigten Wasserstofflösungen erfolgte. Jedoch birgt die Natur des Wasserstoffs einige Besonderheiten in der NMR-Spektroskopie. So existiert molekularer Wasserstoff als A_2 -System in zwei unterschiedlichen Kernspinisomeren, die sich durch die Orientierung der beiden Kernspins im Molekül unterscheiden [17]. Diese Kernspins können parallel oder antiparallel zueinander ausgerichtet sein, wie Bild 2.1 schematisch zeigt.



Bild 2.1: Relative Orientierung der Kernspins in molekularem Wasserstoff.

Diese Tatsache hat einen entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften in der Kernresonanzspektroskopie. Um dies zu erklären, ist jedoch eine quantenmechanische Betrachtung notwendig. Entsprechend der Born-Oppenheimer-Näherung lässt sich die Gesamtwellenfunktion für das System „Wasserstoffmolekül“ darstellen als Produkt der voneinander unabhängigen Wellenfunktionen aus Translation, Rotation, Vibration, Elektronenbewegung und Gesamtkernspin [18]

$$\Psi_{\text{Gesamt}} = \Psi_{\text{Translation}} \cdot \Psi_{\text{Elektron}} \cdot \Psi_{\text{Vibration}} \cdot \Psi_{\text{Rotation}} \cdot \Psi_{\text{Gesamtkernspin}} \quad (2.18)$$

Wasserstoffatome besitzen die Kernspinquantenzahl $I = \frac{1}{2}$ und sind demnach Fermionen. Gemäß der Fermi-Dirac-Statistik muss somit die Gesamtwellenfunktion Ψ_{Gesamt} des H_2 -Moleküls antisymmetrisch beim Vertauschen zweier Kerne sein. Da aber $\Psi_{\text{Translation}}$, Ψ_{Elektron} und $\Psi_{\text{Vibration}}$ symmetrisch gegen Kernvertauschung sind, muss somit das Produkt $\Psi_{\text{Rotation}} \cdot \Psi_{\text{Gesamtkernspin}}$ entsprechend antisymmetrisch sein.

Betrachten wir zunächst $\Psi_{\text{Gesamtkernspin}}$. Diese ergibt sich aus der Multiplikation der Einzelkernspinwellenfunktionen. Das Wasserstoffatom besitzt, wie bereits erwähnt, die Kernspinquantenzahl $\frac{1}{2}$, demzufolge kann die magnetische Quantenzahl m die Werte $\pm \frac{1}{2}$ annehmen. In der Quantenmechanik wird der Zustand $m = +\frac{1}{2}$ durch die Spinfunktion α und $m = -\frac{1}{2}$ durch die Spinfunktion β beschrieben^d. Im H_2 -Molekül existieren damit insgesamt vier Kombinationsmöglichkeiten der Einzelkernspins, die zu Zuständen definierter Symmetrie führen. Ist die magnetische Quantenzahl für beide Kerne gleich, führt eine Multiplikation der Wellenfunktionen zu den symmetrischen Zuständen $|\alpha\alpha\rangle$ bzw. $|\beta\beta\rangle$. Unterscheiden sich die magnetischen Quantenzahlen beider Kerne jedoch hinsichtlich ihres Vorzeichens, ist eine einfache Kombination, die zu den Zuständen $|\alpha\beta\rangle$ bzw. $|\beta\alpha\rangle$ führen würde, aufgrund der Ununterscheidbarkeit beider Kerne nicht mehr zulässig, da es in dem Zweiprotonensystem H_2 nicht möglich sein darf, einem Kern ein Vorzeichen zuzuordnen (Folge der Heisenbergschen Unschärferelation)^e.

Eine Lösung bietet die Linearkombination der Produktzustände $|\alpha\beta\rangle$ und $|\beta\alpha\rangle$ auf Grundlage des Superpositionsprinzips. Diese mathematische Operation liefert zwei kombinierte Funktionen, wobei die Addition zu der symmetrischen Funktion $\frac{1}{\sqrt{2}} (|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle)$ (kein Vorzeichenwechsel bei Spinvertauschung) und die Subtraktion zu der antisymmetrischen Funktion $\frac{1}{\sqrt{2}} (|\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle)$ führt ($\frac{1}{\sqrt{2}}$ dient, unter Berücksichtigung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit, als Normierungsfaktor).

So erhält man die insgesamt vier möglichen Gesamtkernspin-zustände. Dabei bezeichnet man Wasserstoff mit einer der drei symmetrischen Gesamtkernspinwellenfunktionen $|\alpha\alpha\rangle$, $|\beta\beta\rangle$ und $\frac{1}{\sqrt{2}} (|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle)$ für gewöhnlich als *ortho*-Wasserstoff. Bei diesen Funktionen sind die beiden

Kernspins infolge ihrer Symmetrie parallel zueinander orientiert. Die Gesamtkernspinquantenzahl I_G beträgt demnach eins und die Gesamtmultiplizität $(2I_G+1)$ entsprechend drei, d. h. betreffend der Richtungsquantelung gibt es drei Ausrichtungsmöglichkeiten des Gesamtspinsvektors bezüglich einer ausgezeichneten Achse, es existieren also drei Eigenzustände. *Ortho*-Wasserstoff bezeichnet man deshalb auch als Triplettwasserstoff (abgekürzt mit T).

Dagegen wird Wasserstoff mit antisymmetrischem Gesamtkernspinzustand $\frac{1}{\sqrt{2}} (|\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle)$ als *para*-Wasserstoff bezeichnet (antiparallele Orientierung der Kernspins). Die Gesamtkernspinquantenzahl beträgt

^d Genau genommen handelt es sich bei α und β um Eigenfunktionen eines Operators verknüpft mit einer Komponente des Kernspins, wobei traditionell die z -Achse als ausgezeichnete Achse definiert und demnach \hat{I}_z als Spinoperator gewählt wird ($\hat{I}_z\alpha = \frac{1}{2}\alpha$, $\hat{I}_z\beta = -\frac{1}{2}\beta$).

^e Die Funktionen $|\alpha\beta\rangle$ und $|\beta\alpha\rangle$ wären auch weder symmetrisch noch antisymmetrisch.

hier null und die Gesamtmultiplizität demnach eins. Somit besitzt *para*-Wasserstoff nur einen Eigenzustand und man bezeichnet dieses Kernspinisomer auch als Singulettwasserstoff (abgekürzt mit S).

Außerhalb eines jeden Magnetfeldes sind alle vier Zustände entartet. Bring man das System jedoch in ein statisches Magnetfeld, wird diese Entartung aufgehoben (Zeeman-Effekt)^f, wie Bild 2.2 zeigt.

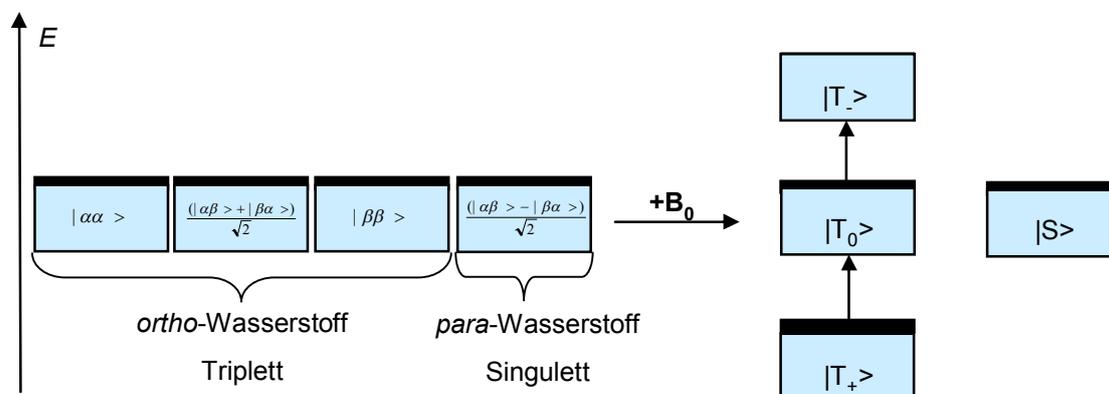


Bild 2.2: Energieniveauschema des Wasserstoffs außerhalb und innerhalb eines statischen Magnetfeldes. Die Balkendicke symbolisiert den jeweiligen Besetzungszustand

Die feldabhängige Absenkung des T_+ -Zustandes ($|\alpha\alpha\rangle$) hat eine entsprechende Erhöhung des T_- -Zustandes ($|\beta\beta\rangle$) zur Folge^g, so dass die dargestellten Übergänge zwischen den Triplettzuständen des *ortho*-Wasserstoffs energetisch gleichwertig sind. Die Energieniveaus des Triplettsystems sind dabei entsprechend der Boltzmann-Verteilung besetzt, wobei das energetisch höchste Niveau T_- geringer besetzt ist zugunsten des energetisch niedrigsten Niveaus T_+ . Die Balkendicke symbolisiert den jeweiligen Besetzungszustand. Die möglichen Übergänge führen im NMR-Experiment aufgrund der energetischen Gleichwertigkeit im Triplettssystem zu einem einzelnen Signal. Es existiert aber kein Übergang vom Singulett^h zum Triplettssystem. Derartige Übergänge sind verboten (Interkombinationsverbot), infolgedessen ist der *para*-Wasserstoff NMR-inaktiv.

Eine vereinfachte Darstellung liefert Bild 2.3. Wie bereits ausgeführt, kombinieren die Kernspinvektoren der einzelnen Kerne im H_2 -Molekül zu einem Gesamtspinvektor (m_G entspricht hierbei der magnetischen Gesamtquantenzahl). Für *ortho*-Wasserstoff mit seinem Triplettssystem existieren in einem statischen Magnetfeld drei unterschiedliche Orientierungsmöglichkeiten dieses Gesamtspinvektors (die so genannte Richtungsquantelung) zum angelegten Feld, was so zu den dargestellten Zuständen T_- , T_0 und T_+ führt. Aufgrund des Gesamtspins besitzt das Molekül eine Gesamtmagnetisierung. Beim *para*-Wasserstoff kompensieren sich die Spinmomente

^f Die energetischen Veränderungen betreffen dabei nur das Triplettssystem. Zur Unterscheidung werden diese Zustände entsprechend ihrer Veränderung mit den Indices +, 0 und – versehen. Dabei entspricht + einer energetischen Absenkung, – einer energetischen Anhebung und 0 keiner energetischen Veränderung.

^g $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle)$ bleibt energetisch unverändert und entspricht T_0 .

^h $|S\rangle$ entspricht $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle)$ und bleibt ebenfalls energetisch unverändert.

der beiden Kerne infolge ihrer antiparallelen Orientierung, so dass der Singulettzustand keinen Gesamtspin und folglich kein magnetisches Gesamtmoment besitzt. *para*-Wasserstoff kann somit nicht NMR-aktiv sein.

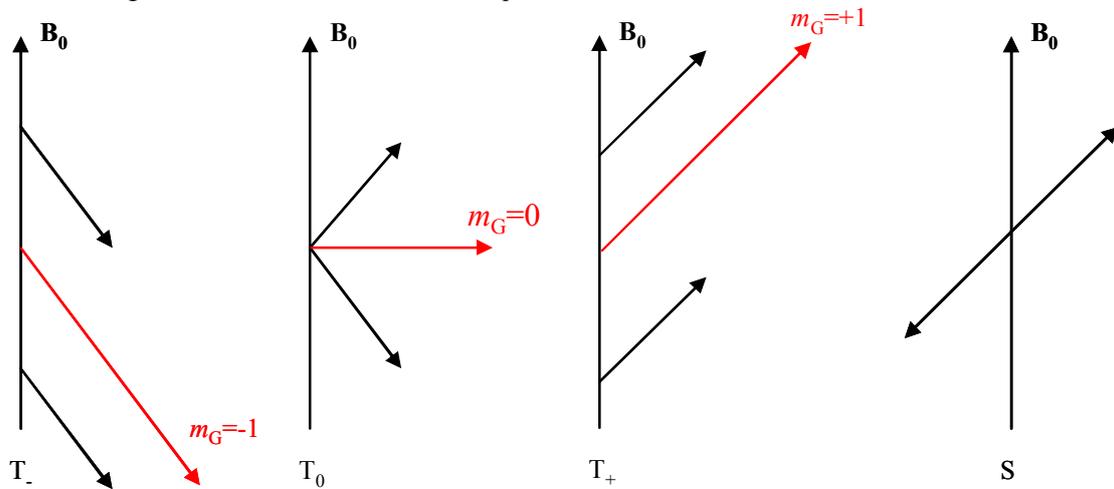


Bild 2.3: Orientierung der einzelnen Kernspins (schwarz) bzw. der aus deren Vektoraddition resultierende Gesamtspin (rot) eines Wasserstoffmoleküls im statischen Magnetfeld B_0 . m_G entspricht der magnetischen Gesamtspinquantenzahl.

Die Frage nach der Besetzung der vier möglichen Zustände in einer makroskopischen Probe in Abhängigkeit der Temperatur führt uns nun zu Ψ_{Rotation} . Wie eingangs geschildert, muss die Produktfunktion $\Psi_{\text{Gesamtkernspin}} \cdot \Psi_{\text{Rotation}}$ antisymmetrisch sein. Dies bedeutet zwangsläufig, dass die drei symmetrischen Gesamtkernspinwellenfunktionen des *ortho*-Wasserstoffs mit einer antisymmetrischen Rotationswellenfunktion und die antisymmetrische Gesamtkernspinwellenfunktion des *para*-Wasserstoffs entsprechend mit einer symmetrischen Rotationswellenfunktion kombiniert werden müssen.

Das Bild 2.4 zeigt ein Energieniveauschema für *ortho*- und *para*-Wasserstoff, das die unterschiedlichen Kernspin- und Rotationszustände innerhalb und außerhalb eines statischen Magnetfeldes mit für NMR üblichen Flußdichten beinhaltet.

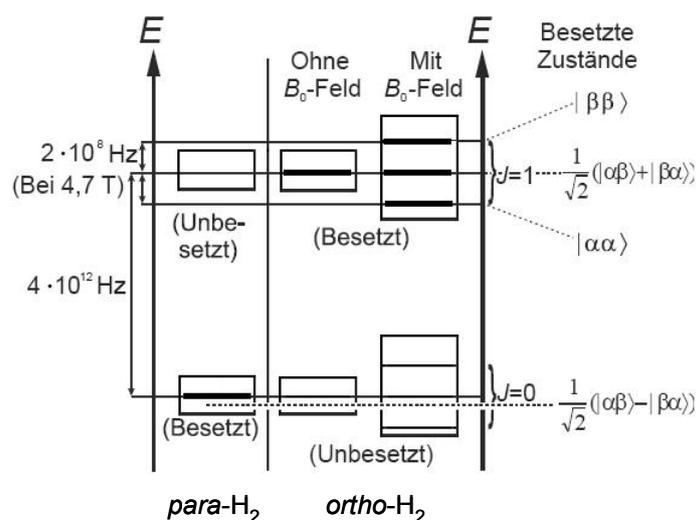


Bild 2.4: Energieniveauschema, das die ersten beiden Rotationszustände sowie die Kernspinzustände innerhalb und außerhalb eines statischen Magnetfeldes bei NMR-üblichen Flußdichten zeigt (aus [19], überarbeitet).

Dieses Bild lässt klar erkennen, dass der energetische Zustand hauptsächlich von der Besetzung des entsprechenden Rotationszustandes (mit der Rotationsquantenzahl J) bestimmt wird, welcher wiederum von der Temperatur abhängig ist. Nach den Gesetzen der statistischen Thermodynamik lässt sich das Verhältnis von *ortho*- zu *para*-Wasserstoff unter Berücksichtigung der möglichen Kernzustände berechnen [20]

$$\frac{n^{ortho}(T)}{n^{para}(T)} = \frac{3 \sum_{J=1,3,\dots} (2J+1) e^{-\frac{J(J+1)hcB}{k_B T}}}{1 \sum_{J=0,2,\dots} (2J+1) e^{-\frac{J(J+1)hcB}{k_B T}}} \quad (2.19)$$

Dabei entspricht n dem jeweiligen Kernspinisomerenanteil in Abhängigkeit von der Temperatur T in Kelvin, J der Rotationsquantenzahl, h dem Planckschen Wirkungsquantum, c der Vakuumlichtgeschwindigkeit, k_B der Boltzmann-Konstanten und B der Rotationskonstante des Wasserstoffs. Mit steigender Temperatur werden die unterschiedlichen Rotationszustände besetzt, was dazu führt, dass die Besetzung der vier Kernspinzustände gleichwertig wird. Da die symmetrischen Kernspinwellenfunktionen aber ein dreimal so großes statistisches Gewicht besitzen, nimmt demzufolge der *ortho*-Anteil zu.

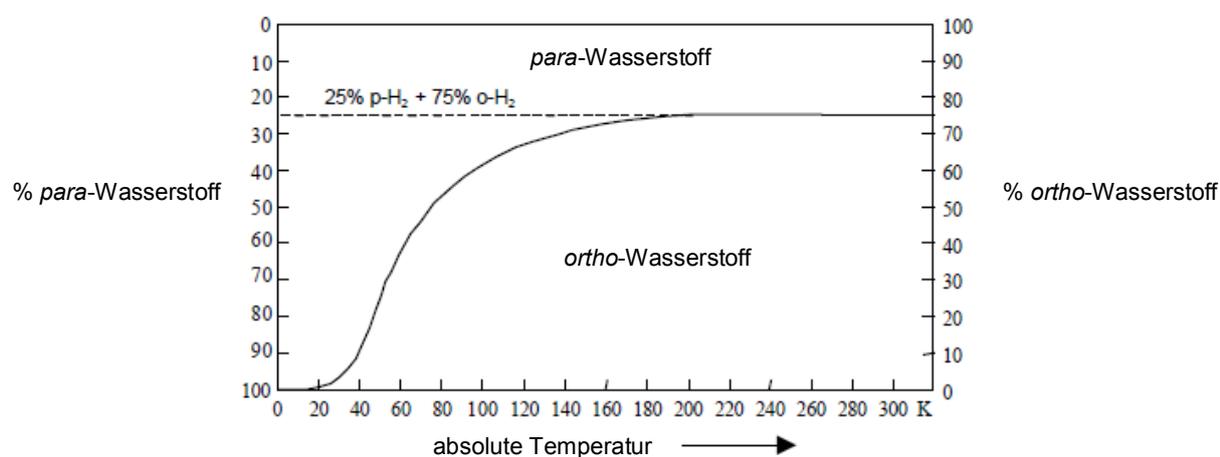


Bild 2.5: Gleichgewicht von *ortho*- und *para*-Wasserstoff in Abhängigkeit der Temperatur (aus [17], überarbeitet).

Schon bei einer Temperatur von ca. 200K stellt sich ein *ortho/para*-Verhältnis von 75:25 ein, welches von da an mit steigender Temperatur konstant bleibt (Bild 2.5). Wasserstoff in dieser Zusammensetzung bezeichnet man deshalb auch als „thermischen Wasserstoff“. Diese Arbeit beschäftigt sich ausschließlich mit Wasserstoff dieser Zusammensetzung.

Die entscheidende Frage bezüglich quantitativer Bestimmung von thermischem Wasserstoff mittels NMR, die sich jetzt noch stellt, ist der Zusammenhang zwischen dem *ortho/para*-Verhältnis (wobei nur *ortho*-Wasserstoff NMR-aktiv ist) und der entsprechenden Signalintensität im Spektrum. Die Antwort hierzu liefert die Publikation von Canet *et al.* [21]. Sie verglichen A_2 - mit AX-Wasserstoff, d. h. molekularen Wasserstoff mit Wasserstoff, der paarweise auf ein System übertragen wurde, z. B. in Form einer Hydrierung, so dass man ein 2-Spinsystem erhält, in dem sich die übertragenen Protonen in unterschiedlicher chemischer sowie magnetischer Umgebung

befinden und mittels NMR unterscheidbar sind. Die chemische Reaktion führt dabei zu einem Symmetriebruch des Wasserstoffmoleküls. Die Zustände $|\alpha\alpha\rangle$ und $|\beta\beta\rangle$ bzw. $|T_+\rangle$ und $|T_-\rangle$ verändern sich durch die chemische Reaktion nicht und führen im Produkt ebenfalls zu den Zuständen $|\alpha\alpha\rangle$ und $|\beta\beta\rangle$. Anders bei den Zuständen $|S\rangle$ und $|T_0\rangle$. Hier führt der Symmetriebruch im Magnetfeld zu einem Mischen beider Zustände. Dies wird abermals über eine Superposition beschrieben und führt zu den Zuständen $|\alpha\beta\rangle$ und $|\beta\alpha\rangle$ ⁱ, die damit gleichen Singulett- und Triplettanteil besitzen. Dies ist entscheidend, denn die Besetzung der Kernspinzustände während der Reaktion erfolgt nach Symmetriekriterien.

Das Bild 2.6 zeigt nun ein Energieniveauschema mit allen Kernspinzuständen vor sowie nach der chemischen Reaktion mit den zu erwartenden Signalen im NMR-Spektrum.

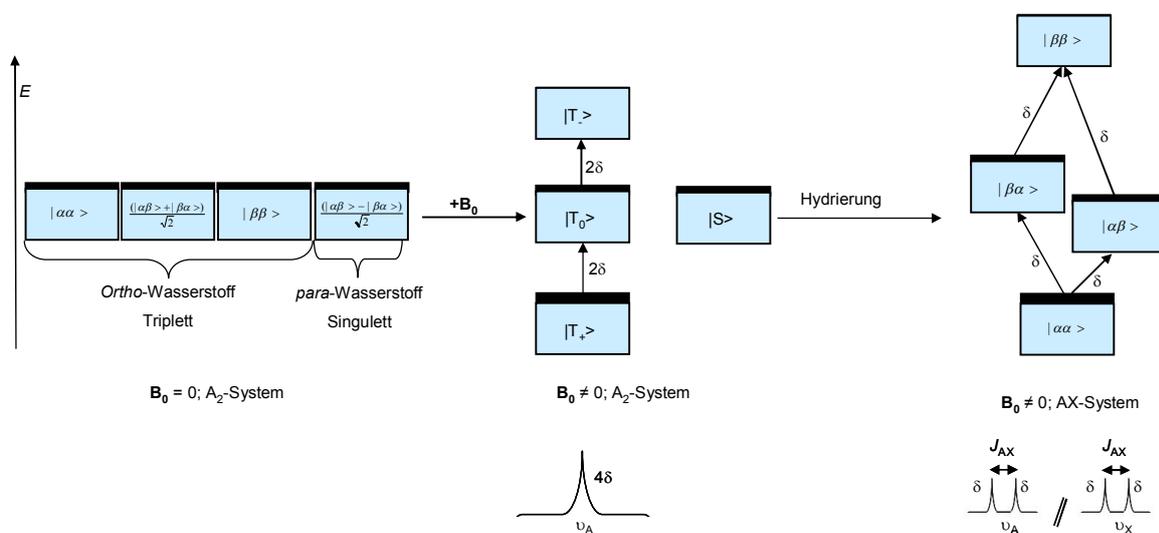


Bild 2.6: Energieniveauschema des Wasserstoffs als A_2 -System innerhalb und außerhalb eines statischen Magnetfeldes sowie als AX -System innerhalb eines statischen Magnetfeldes mit den zu erwartenden Signalen im NMR-Spektrum.

Canet *et al.* [21] haben jetzt die NMR Signalintensitäten für beide Systeme quantenmechanisch berechnet und kamen zu dem Resultat, dass das zu erwartende Signal beim A_2 -System eine Intensität von 4δ aufweist (jeder Übergang trägt hier zweifach zum Signal bei), und die vier Signale des AX -System jeweils eine Intensität von δ beinhalten (jeder Übergang entspricht hier einem gesonderten Signal mit einem einfachen Intensitätsbeitrag), wie es auch in Bild 2.6 qualitativ dargestellt wird. Würde man die Integralfläche des Singulett des A_2 -Systems mit der Summe der Integralflächen der beiden Dubletts des AX -Systems vergleichen, wären diese identisch. Es treten also beim A_2 -System keine Signalverluste auf, und das obwohl dort nur der *ortho*-Wasserstoff zum Signal beiträgt, und nicht, wie beim AX -System, der vollständige Wasserstoff. Der Grund hierfür liegt in der Besetzung des Triplettsystems gemäß der Boltzmann-Verteilung, so dass das energetisch niedrigste Niveau einen Populationsüberschuss besitzt und damit der NMR-inaktive *para*-Wasserstoffanteil kompensiert werden kann. Diese

ⁱ Dies ist ebenfalls eine unmittelbare Folge der Heisenbergschen Unschärferelation.

Argumentation trifft allerdings nur für thermischen Wasserstoff zu, der ausschließlich Gegenstand dieser Arbeit ist, so dass das H₂-Signal bei allen folgenden NMR-Messungen immer dem vollständigen Wasserstoff entsprechen wird.

2.3 Grundlagen zur Löslichkeit von Gasen

Eine Lösung ist ein aus zwei oder mehreren Teilchenarten bestehendes System, das in allen seinen Teilen vollkommen gleichartige chemische und physikalische Eigenschaften besitzt. In diesem Zusammenhang kann es sich bei einer Lösung auch um ein in einer Flüssigkeit gelöstes Gas handeln, wobei die Grenze zwischen einem Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht und einem Gas-Flüssig-Gleichgewicht fließend ist, da der Unterschied bei letzterem lediglich darin besteht, dass eine der Komponenten sich oberhalb ihrer kritischen Temperatur befindet bzw. deren Dampfdruck größer ist als der äußere Atmosphärendruck. Die Gaslöslichkeit wird dabei von folgenden Einflussfaktoren bestimmt:

- Art des Gases
- Lösungsmittel
- Temperatur
- Partialdruck

Dieser Abschnitt befasst sich mit den wesentlichen theoretischen Grundlagen von Gaslösungen wobei die Basis hierfür unterschiedliche Fachbücher, allen voran die von Lüdecke/Lüdecke [22], Fogg/Gerrard [23] und Stephan/Schaber/Stephan/Mayinger [24], sind.

2.3.1 Darstellungsmöglichkeiten von Gaslöslichkeiten

Die Löslichkeit von Gasen in Lösemitteln kann auf unterschiedlichste Weise ausgedrückt werden, wobei eine einwandfreie Konvertierung von einem Löslichkeitswert in einen anderen nicht immer möglich ist.

Stoffmengenkonzentration. Der allgemeine Ausdruck für eine gelöste Spezies in einem entsprechenden Lösemittel ist die Stoffmengenkonzentration, die das Verhältnis der gelösten Stoffmenge zum Volumen der Lösung angibt:

$$c_g = \frac{n_g}{V_{Lsg}}, \quad (2.20)$$

c_g beschreibt hier die Stoffmengenkonzentration des gelösten Gases, die sich aus seiner Stoffmenge n_g im betrachteten Volumen der Lösung V_{Lsg} ergibt.

Stoffmengenanteil. Der Stoffmengenanteil x_g eines gelösten Gases in einem Lösemittel wird folgendermaßen ausgedrückt

$$x_g = \frac{n_g}{\sum n} \quad (2.21)$$

und entspricht damit dem Verhältnis der Stoffmenge des gelösten Gases zur Stoffmenge aller beteiligten Spezies.

Stoffmengenverhältnis. Das Stoffmengenverhältnis einer Gaslöslichkeit N_g ist dagegen definiert als das Verhältnis der Stoffmenge des gelösten Gases zur Stoffmenge des reinen Lösemittels n_{LM}

$$N_g = \frac{n_g}{n_{LM}} \quad , \quad (2.22)$$

wobei, wenn dieses Verhältnis kleiner als 0,01 beträgt, N_g in etwa x_g entspricht.

Molalität. Die Molalität b_g eines gelösten Gases entspricht dem Quotienten aus der Stoffmenge dieses Gases und der Masse des Lösemittels m_{LM}

$$b_g = \frac{n_g}{m_{LM}} \quad . \quad (2.23)$$

Ostwaldkoeffizient. Der Ostwaldkoeffizient β ist definiert als das Verhältnis des absorbierten Gasvolumens zum Volumen des absorbierenden Lösemittels

$$\beta = \frac{V_g}{V_{LM}} \quad , \quad (2.24)$$

wobei sich beide Volumina auf dieselbe Temperatur beziehen. Mit dem Ostwaldkoeffizienten sollten zusätzlich die Messbedingungen (Temperatur und Gesamtdruck) mit angegeben werden.

Bunsenkoeffizient. Der Bunsenkoeffizient α entspricht dem auf 273,15 K and 1,013 bar bezogenem Gasvolumen, welches von einem Einheitsvolumen des Lösemittels bei angegebener Temperatur und einem Gaspartialdruck von 1,013 bar absorbiert wird. Eine Abwandlung dieses Bunsenkoeffizient ist der Absorptionskoeffizient, der sich dabei auf einen Gesamtdruck bestehend aus Partialdruck des Gases und Dampfdruck des Lösemittels von insgesamt 1,013 bar bezieht.

Kuenen-Koeffizient. Der Kuenen-Koeffizient S ist das auf 273,15 K and 1,013 bar bezogene Gasvolumen, welches von 1 g Lösemittel bei angegebener Temperatur und einem Gaspartialdruck von 1,013 bar absorbiert wird.

2.3.2 Lösungsmodelle

Das Ziel von Lösungsmodellen ist es, die Eigenschaften einer Lösung aus mehreren Komponenten aufgrund von Daten für die reinen Komponenten zu beschreiben. Aufgrund der Komplexität eines Lösungsvorganges wurde

noch kein allgemeingültiger Ansatz gefunden, vielmehr existiert eine Vielzahl unterschiedlicher Lösungsansätze, wobei auf einige kurz eingegangen wird.

Henry'sches Gesetz. Das Gesetz von Henry impliziert, dass die gelöste Gaskonzentration (bzw. der Stoffmengenanteil des gelösten Gases) ein lineares Verhältnis zu seinem Partialdruck aufweist. Jedoch ist dieses lineare Verhalten nicht über den gesamten Konzentrationsbereich gegeben. Bei geringen Gaskonzentrationen sind die Differenzen der experimentellen Werte zu solch einem angenommenem linearen Verhalten so gering, dass diese innerhalb des experimentellen Fehlers fallen. Mit steigender Gaskonzentration werden die Differenzen jedoch immer größer, so dass die Abweichungen, selbst bei geringen Drücken, einen nichtlinearen Zusammenhang verdeutlichen.

Das Gesetz von Henry in der Form

$$p_g = x_g H \quad (2.25)$$

mit dem Gaspartialdruck p_g und der temperaturabhängigen Henry-Konstante H , kann jedoch bei geringer Löslichkeit ($x_g \leq 0,01$) und niedrigem Siedepunkt des Gases in guter Näherung für wahr angenommen werden. Um aber die Einschränkungen dieses Gesetzes deutlich zu kennzeichnen, wird die Henry-Konstante häufig über die Beziehung

$$\lim_{x_g \rightarrow 0} \frac{p_g}{x_g} = H \quad (2.26)$$

beschrieben. In den Gleichungen (2.25) und (2.26) wird das Gas als sogenanntes ideales Gas betrachtet. Unter Verwendung der Fugazität f_g lassen sich diese Gleichungen auch allgemeiner als

$$f_g = x_g H \quad (2.27)$$

bzw.

$$\lim_{x_g \rightarrow 0} \frac{f_g}{x_g} = H \quad (2.28)$$

formulieren. Die Fugazität ist dabei ein fiktiver, manometrisch nicht messbarer Druck, der eingeführt wurde, um die für ein ideales Gas geltenden Gesetze auch für reale Gase durch Austausch des gemessenen Drucks gegen die Fugazität anwenden zu können. Der Koeffizient $\phi_g = f_g \cdot p_g^{-1}$ wird als Fugazitätskoeffizient bezeichnet und stellt ein Maß für die Abweichung des Gases vom idealen Zustand dar. Der Fugazitätskoeffizient ist dabei stark druckabhängig. Für den Grenzfall eines idealen Gases wird dieser Koeffizient eins und die Fugazität entspricht dem Partialdruck.

Raoult'sches Gesetz. Raoult hat die Beziehung

$$p_{Lsg} = p_{LM}^{\circ} x_{LM} \quad (2.29)$$

aufgestellt, die besagt, dass der Dampfdruck der Lösung p_{Lsg} sich aus dem linearen Produkt des Stoffmengenanteils x_{LM} sowie dem Dampfdruck p_{LM}° des reinen Lösemittels ergibt. Lösungen, bei denen das Lösemittel die Bedingung

$$p_{LM} = p_{LM}^{\circ} x_{LM}, \quad (2.30)$$

über den ganzen Konzentrationsbereich ($x_{LM} = 0 \dots 1$) erfüllt (sich der Partialdruck des Lösemittels p_{LM} in der Lösung demnach aus dem Produkt seines Stoffmengenanteils und seines Dampfdruckes in reiner Form ergibt), werden als ideale Lösungen bezeichnet.

Unter der Bedingung, dass der gelöste Stoff flüchtig ist, was z. B. bei einem gelösten Gas der Fall ist, lässt sich eine analoge Beziehung

$$p_g = p_g^{\circ} x_g \quad (2.31)$$

mit p_g für den Partialdruck des gelösten Gases, dem Dampfdruck des verflüssigten reinen Gases p_g° für eine definierte Temperatur und dem Stoffmengenanteil des Gases in der Lösung x_g , ebenfalls über den ganzen Konzentrationsbereich, gemäß einer idealen Lösung aufstellen. Jedoch versagt dieses Modell bei Mischungen von zwei oder mehr flüchtigen Komponenten.

Das Konzept der idealen Lösung war schließlich die Basis für die Entwicklung zahlreicher weiterer Modelle. Dabei dient dieses Modell mit dem allgemeinen mathematischen Zusammenhang

$$p(p_g^{\circ}, x_g) = p_g^{\circ}(T) x_g \quad (2.32)$$

als Referenz, um das Verhalten von Mischungen im Vergleich zu einer idealen Lösung zu beschreiben. Dabei werden entweder die experimentellen Werte des Stoffmengenanteils gegen die entsprechenden Partialdrücke $x_g(p_g)_T, p_g^{\circ}$ bei konstanter Temperatur und somit konstantem p_g° aufgetragen, oder aber die Variation von p_g° als Folge von Temperaturänderungen berücksichtigt, indem die experimentell gefundenen Werte des Stoffmengenanteils gegen die Temperaturvariationen bei konstantem Partialdruck aufgetragen werden $x_g(p_g^{\circ}(T))_{p_g}$.^j Derartige Auftragungen sind für Gase nur von deren Natur abhängig und somit unabhängig vom Lösemittel und eignen sich daher zur Interpretation für die tendenzielle Eigenschaft eines Gases in eine flüssige Phase zu diffundieren. Darüber hinaus bieten diese Darstellungen die Möglichkeit, Gaslöslichkeitseigenschaften eines Gases in Abhängigkeit von der Temperatur oder des Druckes unterschiedlicher Systeme zu vergleichen.

Reguläre Lösungstheorie. Hierbei handelt es sich um ein Modell, mit dem sich Aktivitätskoeffizienten einer Lösung aus den Reinstoffeigenschaften abschätzen lassen. Als regulär werden in diesem Zusammenhang Lösungen betrachtet, die nur wenig vom Raoult'schen Gesetz abweichen, also quasi-ideales Verhalten aufweisen. Die reguläre Lösungstheorie wurde als Basis zur Entwicklung zahlreicher anderer Modellvorstellungen benutzt.

^j Gemäß Gleichung (2.32) besteht zwischen x und T bei konstantem p eine transitive Abhängigkeit über p° .

Chemische Theorien. Diese Theorien beschreiben das Abweichen einer Lösung vom idealen Zustand auf Grundlage von physikalischen und/oder chemischen Zusammenhängen. Dabei lässt sich näherungsweise das Lösungsverhalten von Gasen in Flüssigkeiten über die unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen den Teilchen, die im Laufe des Sättigungsprozesses auftreten, beschreiben. Zum besseren Verständnis stellt man sich dazu den vollständigen Lösungsprozess in zwei voneinander getrennten Schritten vor: Im ersten Schritt muss zunächst „Raum“ für das zu lösende Gas im Medium gegen die vorhandenen Anziehungskräfte zwischen den Lösemittelmolekülen geschaffen werden, so dass dieser Prozess grundsätzlich einen Energieaufwand erfordert. Jedoch ist die erforderliche Energie bei den unterschiedlichen Lösemitteln auch unterschiedlich groß, was damit die Löslichkeitsunterschiede eines definierten Gases in diversen Lösemitteln unter gleichen Bedingungen erklärt. Im zweiten Schritt erfolgt schließlich der exotherme Solvatationsprozess der sich nun im Lösemittel befindlichen Teilchen. Die Gaslöslichkeit als Funktion der Temperatur wird dabei maßgeblich über die Dominanz einer dieser beiden Schritte bestimmt. Für den Fall, dass der erste, der Energie fordernde Schritt, dominiert, nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur zu, wie es beispielsweise beim Wasserstoff in vielen Lösemitteln der Fall ist. Dagegen nimmt im umgekehrten Fall die Löslichkeit mit steigender Temperatur ab. Beschreibt man die Temperaturabhängigkeit der Henry-Konstante jetzt über die folgende Arrhenius-Beziehung

$$H = Ae^{\frac{\Delta H_L}{RT}}, \quad (2.33)$$

bei der A einem präexponentiellen Faktor, R der universellen Gaskonstante und T der absoluten Temperatur entspricht, dann lässt sich anhand des Wertes für die Lösungsenthalpie ΔH_L die Stärke der intermolekularen Wechselwirkungen, und damit auch das Löslichkeitsverhalten in Abhängigkeit der Temperatur, ablesen.

2.3.3 Allgemeine Methoden zur Gaslöslichkeitsbestimmung

Im Laufe der Zeit wurden eine Vielzahl unterschiedlicher Methoden zur Bestimmung von Gaslöslichkeiten entwickelt. Allen Methoden gemeinsam ist, dass ein ausreichender Kontakt zwischen Gas- und Flüssigphase über eine genügende Zeit gegeben ist, damit sich ein Gleichgewicht einstellen kann.

Bei einer apparativ recht einfach aufgebauten Methode erfolgt das Sättigen des Lösemittels mit dem zu bestimmenden Gas, indem diese über eine angemessene Zeit durch das Lösemittel hindurchgeleitet wird. Die Löslichkeitsbestimmung erfolgt anschließend bei barometrischem Druck entweder mittels chemischer Analyse oder über die Massendifferenz zwischen Lösung und Lösemittel.

Um den Kontakt zwischen Gas- und Flüssigphase zu optimieren, ist die sogenannte Dünnschicht-Methode entstanden. Die Motivation hierfür war eine Verbesserung der Gleichgewichtseinstellung zwischen beiden Phasen. Über einen speziell dafür konzipierten apparativen Aufbau findet der Kontakt zwischen Gas und Lösemittel an einem dünnen Flüssigkeitsfilm statt. Die Bestimmung der Löslichkeit erfolgt schließlich über Analyse der Zusammensetzung von Gas- und/oder Flüssigphase. Eine Sättigung ist dann erreicht, wenn sich deren Zusammensetzungen nicht mehr ändern.

Sehr viele angewandte Methoden zur Gaslöslichkeitsbestimmung sind druck- bzw. volumenbasierend, wobei der Lösungsvorgang hier so erfolgt, dass jeweils eine definierte Menge an Lösemittel und Gas in Kontakt gebracht

und der Lösungsprozess dabei mechanisch (mittels Rühren, Schütteln o. ä.) unterstützt wird. Erfolgt die Löslichkeitsbestimmung dabei volumenbasierend, so wird die Volumendifferenz des eingesetzten Gases unter isobaren Bedingungen, meist mittels einer Gasbürette, bestimmt. Eine Abnahme des Gasvolumens erfolgt infolge des Lösungsprozesses. Je nachdem ob das Gas bereits auch Lösemitteldampf enthält, wird zwischen einer Nass- oder Trockenmethode unterschieden, und die entsprechende Gegebenheit mathematisch berücksichtigt. Druckbasierende Methoden erfolgen dagegen unter isochoren Bedingungen, wobei hier die Druckdifferenz, die sich während des Lösungsvorganges einstellt, ermittelt wird. Wenn es der apparative Aufbau zulässt, können so auch Löslichkeiten bei höheren Drücken ermittelt werden.

Recht simpel und schnell lassen sich Gaslöslichkeiten mittels chromatographischer Methoden bestimmen. Das eigentliche Prinzip, das hinter dieser Methode steckt ist, dass mit zunehmender Löslichkeit das jeweilige Gas stärker zurückgehalten wird, was sich anhand einer längeren Retentionszeit sowie größerem Retentionsvolumen bemerkbar macht. Der Lösungsprozess findet hierbei innerhalb der chromatographischen Säule statt. Die Säule wird dabei mit dem entsprechenden Lösemittel so präpariert, dass sie einen dünnen Film des Lösemittels enthält der als stationäre Phase fungiert. Das Gewicht des Lösemittels in der Säule unter den gewählten Bedingungen wird genau bestimmt. Für die anschließende Löslichkeitsberechnung wird die Retentionszeit des Gases, der Eingangs- und Ausgangsdruck und die Flussrate des Trägergases gemessen. Das Ergebnis der Berechnung ist die Henry-Konstante für eine definierte Temperatur unter der Bedingung (2.28). Allerdings ist allgemein bekannt, dass diese Methoden nicht für alle Systeme zuverlässig sind, da die Absorption des gelösten Gases an der Gas-Lösemittel-Grenzfläche zu Fehlern führen kann, wobei das Ausmaß dieses Fehlers für ein gegebenes Gas für unterschiedliche Lösemittel variiert. Zusätzlich kann Adsorption an einer Fest-Gas-Grenzfläche auftreten, die von der Natur der stationären Phase und vom Mantelmaterial der Säule abhängig ist und den Methodenfehler damit ebenfalls vergrößert.

Bei allen oben genannten Methoden ist es selbstverständlich wichtig, dass für einen bestimmten Lösungsvorgang die Parameter Druck und Temperatur kontrolliert und dokumentiert werden.

2.3.4 Publierte Daten und deren Vertrauenswürdigkeit

Allgemein findet man in zahlreichen Literaturstellen Gaslöslichkeitswerte, die teilweise leider inkompatibel untereinander sind. Dies macht es nötig, derartige Literaturdaten auf ihre Vertrauenswürdigkeit abzuschätzen.

Die relevanten Daten lassen sich dabei in zwei Arten einteilen:

1. Messwerte, die sich direkt aus dem Experiment ergeben wie z. B. der Gesamtdruck, Gewicht oder Volumen des Lösemittels usw.
2. Parameter, die basierend auf den Messwerten berechnet wurden wie z. B. Ostwaldkoeffizient, Henry-Konstante, Stoffmengenanteil usw.

Leider sind manche solcher Parameter ohne klare oder gar vollständige Angaben der Messwerte publiziert. So ist es nicht immer eindeutig, ob sich ein angegebener Löslichkeitswert auf den Gesamtdruck oder den Gaspartial-

druck bezieht, oder es fehlen die Druckangaben bei veröffentlichten Henry-Konstanten, so dass es nicht klar ist, bei welchen Drücken diese bestimmt wurden, und die Konstanten damit nur bedingt brauchbar sind. Darüber hinaus gibt es zahlreiche Fehlerquellen, die einen Einfluss auf das Ergebnis einer Gaslöslichkeit haben und die als Kriterium zur Abschätzung eines Löslichkeitswertes herangezogen werden sollten.

Hier sei zunächst die Reinheit der eingesetzten Substanzen, d. h. sowohl Lösemittel als auch Gas, zu nennen. Dabei ist es wichtig, ob das Lösemittel vor dem Einsatz entgast wurde. Sind Lösemittel eine gewisse Zeit der natürlichen Atmosphäre ausgesetzt, absorbieren sie einen nicht unerheblichen Anteil N_2 , O_2 , CO_2 und andere Gase, die je nach Methode das Ergebnis einer Gaslöslichkeitsbestimmung beeinflusst. Leitet man z. B. das Gas durch das Lösemittel, um so die Sättigung herbeizuführen, werden eventuell gelöste unerwünschte Gasanteile aus dem Lösemittel verdrängt, jedoch besteht jetzt die Gefahr einer Übersättigung der Lösung, da der Druck im unteren Teil der Probe innerhalb der Gaseinlasskapillaren größer ist als der Druck an der Oberfläche der Flüssigkeit, wenn diese z. B. unter Atmosphärendruck steht.

Gleichermaßen wichtig wie eine hohe Reinheit der eingesetzten Substanzen sind, wie bereits erwähnt, der Messdruck und die Messtemperatur. Für letzteres muss aus apparativer Sicht gewährleistet sein, dass die Temperaturverteilung in der Lösung sowohl homogen ist, als auch dass das entsprechende Messmittel richtig kalibriert wurde. Ein besonderes Augenmerk kommt jedoch dem Druck zu. Zwar kann generell der Gesamtdruck, bestehend aus Partialdruck des Gases und Dampfdruck des Lösemittels, genau gemessen werden, i. d. R. ist aber der entsprechende Partialdruck des Gases nicht bekannt. Unter der Voraussetzung, dass der Dampfdruck des reinen Lösemittels bei der jeweiligen Messtemperatur $< 1\%$ zum Gesamtdruck beträgt, lässt sich in guter Näherung annehmen, dass die Gasphase nur aus dem Testgas besteht, und der Partialdruck des eingesetzten Gases somit dem Gesamtdruck entspricht. Diese Annahme ist jedoch nur gültig, wenn bei höheren Drücken gemessen wird, denn umso geringer der Partialdruck des Testgases, umso höher der Lösemittelanteil in der Gasphase. Ist dagegen der Dampfdruck des Lösemittels so groß, dass man diesen nicht vernachlässigen kann, aber zusätzlich die Löslichkeit des eingesetzten Gases so gering das $x_g < 0,01$ beträgt (wie es z. B. beim Wasserstoff der Fall ist), dann ist der Einfluss der gelösten Gasteilchen auf den Dampfdruck vernachlässigbar gering und man kann demnach annehmen, dass der Dampfdruck des Lösemittels bei Messtemperatur dem Dampfdruck der reinen Substanz bei gleicher Temperatur entspricht. Auf diese Weise erhält man den Gaspartialdruck über einfache Differenzbildung. Löst sich dagegen das Gas sehr gut im Lösemittel, kann der Dampfdruck des Lösemittels vernachlässigt werden, auch dann wenn der Dampfdruck des Lösemittels bei der Messtemperatur beachtlich hoch ist. Diese Tatsachen spielen bei veröffentlichten Werten eine wichtige Rolle, da sich diese häufig auf einen Gaspartialdruck von 1,013 bar beziehen, obwohl bei einem solchen Gesamtdruck gemessen wurde. Um die Löslichkeitswerte schließlich auf den gewünschten Gaspartialdruck beziehen zu können, werden meist die Messwerte, unter Annahme einer linearen Proportionalität zwischen Stoffmengenanteil und Partialdruck des Gases, korrigiert. Der Einfluss des Lösemitteldampfdruckes muss dabei nur berücksichtigt werden wenn dieser entsprechend groß und die Gaslöslichkeit schlecht ist.

Einer der Hauptfehler bezüglich Gaslöslichkeitsdaten hat seine Ursache jedoch in einem nicht erreichten Gleichgewicht zwischen der Gas- und Flüssigphase. Das Sättigen eines Lösemittels mit einem definierten Gas ist ein sehr langsamer und von der eingesetzten Methode abhängiger Prozess. Meist erfolgt die Beurteilung einer eingetretenen Sättigung rein empirisch, und das Experiment wird so lange fortgesetzt, bis ein Absorptionsgrenzwert

eingetreten ist. Dabei wird der Lösungsvorgang selber meist mechanisch unterstützt. Die Bewertung von Löslichkeitsdaten unter diesem Aspekt muss dabei unter Berücksichtigung einer erreichten Gleichgewichtseinstellung erfolgen.

Weitere Ursachen, die zu fehlerhaften Werten führen könnten sind nicht vertretbare Annahmen, wie beispielsweise dass das Gas unter Testbedingungen dem idealen Gasgesetz gehorcht, oder dass sich das Volumen der Lösung während des Sättigungsprozesses nicht ändert. Die Wirkungen solcher Ursachen finden sich bei der Kalkulation von Parametern wie z. B. dem Ostwald-Koeffizient, was deren Neukalkulation aus den Messwerten unter Berücksichtigung der tatsächlichen Eigenschaften erforderlich macht.

Einige Systeme wurden bereits von unterschiedlichen Arbeitsgruppen untersucht. Allgemein lässt sich hier sagen, dass mit zunehmender Anzahl übereinstimmender Löslichkeitswerte, die aus unabhängigen Messungen von unterschiedlichen Laboratorien resultieren, auch die Chance wächst, dass diese Werte verlässlich sind, vor allem dann, wenn diese mit unterschiedlichen Techniken ermittelt wurden. Leider kommt es jedoch nicht selten vor, dass Messwerte, die von unterschiedlichen Arbeitsgruppen für ein gegebenes System bestimmt wurden, voneinander abweichen, wobei Abweichungen von 10% nicht ungewöhnlich sind. Derartige Tatsachen erschweren erheblich die Entscheidung abzuwägen, welche der Werte verlässlich sind.

3 Zielsetzung der Arbeit

Wie bereits in der Einleitung (Kapitel 1.2) geschildert, ist in vielen Bereichen die Kenntnis von Gaskonzentrationen in Flüssigkeiten von großer Bedeutung. Will man beispielsweise die Reaktionskinetik bei Reaktionen mit Gasbeteiligung richtig interpretieren, so sind für die Berechnungen von Reaktionskonstanten exakte sowie verlässliche Löslichkeitswerte unabdingbar. Das gleiche trifft auch bei industriellen Prozessoptimierungen zu. Doch sind viele etablierte Methoden zur Bestimmung von Gaslöslichkeiten mit bestimmten Einschränkungen bzw. Problemen verbunden, was die Lücken in den Gaslöslichkeitsdatenbanken begründet [25]. Diese Tatsachen motivierten schließlich zur Entwicklung einer Methode, die es ermöglicht Gaslöslichkeiten unter Verwendung der NMR-Spektroskopie inklusive der damit verbundenen Vorteile zu bestimmen. Dabei erfolgte diese Methodenentwicklung beispielhaft anhand gesättigter Wasserstofflösungen. Der Grund hierfür ist die allgemein große Bedeutung des Wasserstoffs in der Naturwissenschaft. So ist dieses Gas in jüngster Zeit im Zusammenhang mit dem Weltenergieproblem besonders populär geworden, da es als Energiespeicherquelle fungieren kann. Darüberhinaus findet Wasserstoff in der chemischen Industrie allgemein eine breite Anwendung. So ist er u. a. auch Reaktionspartner bei der Herstellung von Aldehyden und Ketonen, die dann durch Reduktion wieder mit Wasserstoff zu Alkoholen umgesetzt werden können. Weiterhin kommt Wasserstoff bei der Methanolsynthese und zahlreichen Hydrierungsreaktionen zum Einsatz.

Ein weiterer wichtiger Aspekt bei dieser Methodenentwicklung war der Bezug zur Praxis, d. h. es muss mit dieser Methode möglich sein, Gaskonzentrationen in einer Vielzahl von Lösungen bestimmen zu können. Konkret bedeutet dies, dass es möglich sein muss, das gelöste Gas nicht nur in einem deuteriertem Lösemittel, wie es bei der NMR aus praktischen Gründen häufig angewendet wird, zu quantifizieren, sondern auch in vollständig undeuterierten Lösemitteln, in Reaktionslösungen, in ionischen Flüssigkeiten u. v. m.. Dies stellte, wie es Kapitel 4 noch ausführlich zeigen wird, zunächst ein großes Problem dar, da die meisten Gase, wie auch im konkreten Fall der Wasserstoff, sich schlecht lösen und damit auch nur ein sehr schwaches Signal im Spektrum erzeugen, wohingegen die umgebende Matrix ein oder mehrere sehr starke Signale mit all den möglichen negativen Eigenschaften wie Detektorsättigung, radiation damping usw. im Spektrum hervorrufen. Dies zeigen auch die Versuche von Dyson *et al.* bei der Bestimmung von Wasserstoffkonzentrationen in ionischen Flüssigkeiten und anderen gesättigten Lösungen mittels NMR-Spektroskopie unter Verwendung von unselektiven Impulsen [26]. Sie hatten auch das Problem, dass aufgrund der allgemein geringen H_2 -Konzentration neben dem starken Lösemittelsignal ein schwaches Wasserstoffsignal auftrat, so dass infolge mangelnder Auflösung von Lösemittel- zu Wasserstoffsignal eine präzise Integration nicht möglich ist. Dyson *et al.* versuchten dieses Problem zu lösen indem sie die Messung bei erhöhtem Druck (10,1 MPa) durchgeführt haben. Die Auswertung der Spektren erfolgte mittels Funktionsanpassung und die Berechnung entsprechender Löslichkeitswerte für andere Drücke (z. B. Atmosphärendruck) über die Annahme eines linearen Zusammenhangs zwischen Druck und Konzentration.

Der Erfolg der hier dargestellten Arbeit hing somit auch direkt mit einer Lösungsfindung für dieses Problem zusammen und hatte schließlich das Ziel, eine Methode zu erhalten, die die Bestimmung von statistisch gesicherten Gaslöslichkeiten auch bei Atmosphärendruck und in nahezu jedem flüssigen Medium mittels NMR-Spektroskopie ermöglicht, vorausgesetzt das entsprechende Gassignal wird nicht von einem Matrixsignal über-

lagert. Dabei muss eine entsprechend ausgearbeitete Methode die hohen Anforderungen an die Messungen gerecht werden, da diese auch sichere Löslichkeitswerte für kinetische Studien liefern soll. Eine solch entwickelte Methode muss schließlich einem ausgedehnten Praxistest unterzogen werden, d. h. es sind Wasserstoffkonzentrationen in einer Vielzahl unterschiedlicher Systeme zu bestimmen, um so die Einsatzmöglichkeit sowie Gültigkeit dieser Methode zu eruieren. Deshalb beschäftigt sich der zweite Teil dieser Arbeit mit einer patentierten Gaseinleitungs- und -zirkulationsvorrichtung [27]. Hierbei handelt es sich um ein geschlossenes System zur Untersuchung von Reaktionen (z. B. auf dem Gebiet der homogenen Katalyse) in flüssiger Phase unter Beteiligung gasförmiger Reaktionspartner bei Normal- oder höherem Druck unter stationären Bedingungen mittels in-situ NMR-Spektroskopie. Die zu untersuchende Probelösung befindet sich dabei in einer geeigneten NMR Messzelle, welche mit entsprechenden Kapillaren, die einen richtungsgebundenen Gasfluss ermöglichen, ausgestattet ist. Über diese Vorrichtung können jetzt gezielt gasförmige Substanzen, die z. B. als Substrate dienen, zugegeben werden. Um eine Sättigung der jeweiligen gasförmigen Substanz in der Lösung zu erreichen, kann diese bis zu einem Druck von 50 bar und mit einer definierten Strömungsgeschwindigkeit ($1 \dots 40 \text{ mLmin}^{-1}$) durch die Anlage zirkulieren, und strömt dabei stetig durch die Probelösung. Jedoch kann die Reinigung dieser Apparatur, je nach verwendeten Substanzen, sich als äußerst schwierig/langwierig erweisen. Dies machte es erforderlich, den Reinigungsprozess des Systems nach einem vorangegangenen Versuch zu optimieren bzw. zu beschleunigen, damit die Anlage nach einem Experiment wieder schneller zur Verfügung steht. Um schließlich dem Wunsch gerecht zu werden, die Präformierung eines Katalysators auch bei Umsetzung eines flüssigen Substrates zu überwachen bzw. zu studieren, bedarf es einer Erweiterung der Anlage, so dass auch die gezielte Zugabe flüssiger Substanzen unter anaeroben Bedingungen während eines Experiments möglich ist.

Die Kombination der optimierten Gaseinleitungs- und -zirkulationsvorrichtung bietet zusammen mit einer Methode zur NMR-spektroskopischen Bestimmung von Gaskonzentrationen vielfältige Anwendungsmöglichkeiten. So lassen sich Gaslösungen direkt vor Ort, also im NMR-Probenraum, herstellen und dabei die physikochemischen Eigenschaften der Lösung bei Variation des Druckes und/oder Temperatur sowie der Lösungszusammensetzung untersuchen, und zum anderen kinetische Studien, z. B. zur Bestimmung von Aktivierungsparametern, von homogen katalysierten Reaktionen anhand des Umsatzes des gelösten, gasförmigen Substrates durchführen.

4 Entwicklung einer Methode zur Gaskonzentrationsbestimmung mittels qNMR

Wie bereits im Kapitel 2.2 und 3 geschildert, erfolgte die Entwicklung einer Methode zur Bestimmung von Gaslöslichkeiten unter Verwendung der NMR-Spektroskopie aufgrund der hohen Relevanz beispielhaft anhand von gesättigten Wasserstofflösungen. Wie die folgende Ausführung zeigen wird, lag die Hauptschwierigkeit sowohl beim Finden einer geeigneten Referenzierungsmethode, als auch bei der Anregung des schwachen Analytsignals innerhalb einer Matrix, die selber starke Signale erzeugt.

4.1 Referenzierung: intern vs. extern

Quantifizierung mittels NMR-Spektroskopie ist eine relative Methode. Dies bedeutet, dass zur Quantifizierung eines Analyten das entsprechende Signal ins Verhältnis gesetzt werden muss zu dem Signal einer Referenz mit genau bekannter Konzentration c_R . Die gängigste Technik hierbei ist die definierte Zugabe einer Referenzverbindung (auch Standard genannt) zur Lösung. Dabei errechnet sich die zu ermittelnde Konzentration c_U mit der Gleichung

$$c_U = c_R \frac{S_U N_R}{S_R N_U}. \quad (4.1)$$

N berücksichtigt die Gesamtzahl der Kerne, die zum jeweiligen Signal S beisteuern, so dass immer äquivalente Signalintensitäten (Signalintegralwerte) ins Verhältnis gesetzt werden. Die Indizes U und R symbolisieren „Unbekannt“ (Analyt) bzw. „Referenz“. An derartige Referenzen werden dabei besondere Ansprüche gestellt [28]. Vor allem hervorzuheben sind hierbei:

- bekannte Reinheit
- leicht einzuwiegen
- geringe Flüchtigkeit
- inert im eingesetzten Medium (im Allgemeinen dürfen weder Analyt- noch Referenzsignal beeinflusst werden)
- das entscheidende Signal sollte leicht zu integrieren sein (im besten Falle liefert die Referenz nur ein Signal)
- das zu integrierende Signal muss an einer „freien“ Stelle im Spektrum erscheinen

Da die Referenzverbindung direkt zum Analyten hinzugegeben wird, beide also im gleichen Medium vorliegen, bezeichnet man dies auch als interne Referenzierung. Für die Quantifizierung von gelösten Gasen ist diese Technik jedoch gänzlich ungeeignet, denn die Zugabe einer Substanz zur Lösung würde die Mediumzusammensetzung und somit auch die Gaslöslichkeit verändern. Eine Alternative wäre diese Referenz in eine Kapillare einzuschließen und auf dieser Weise der Probe zuzugeben, um so den Einfluss auf die Löslichkeit zu verhindern,

sozusagen eine „pseudo-interne“ Referenzierung. Allerdings muss man in diesem Fall beachten, dass unterschiedliche Volumenelemente gemessen werden und eine Berechnung nach (4.1) deshalb nicht möglich ist, so dass diese Gleichung weiter modifiziert werden muss. Geht man dabei von der allgemeinen Annahme aus, dass die Signalintensität der Beziehung

$$S = cNf' \quad (4.2)$$

gehört, wobei der Faktor f' das gemessene Volumenelement berücksichtigt, so lässt sich Gleichung (4.2) sowohl für die Referenz als auch für den Analyten aufstellen und ins Verhältnis setzen, was schließlich zu der Beziehung

$$\frac{S_R}{S_U} = \frac{c_R}{c_U} \frac{N_R}{N_U} \frac{f'_R}{f'_U} \quad (4.3)$$

führt. Mittels Äquivalenzumformung erhält man für die Kalibrierung der Standardkapillare die Gleichung

$$c_R \frac{f'_R}{f'_U} = \frac{S_R}{S_U} \frac{N_U}{N_R} c_U. \quad (4.4)$$

Referenzkonzentration und Faktorenverhältnis lassen sich zusammenfassen zu einer sogenannten Pseudokonzentration der Referenzkapillare, womit die unterschiedlichen Messvolumina von Referenz und Probe berücksichtigt werden: $c'_R = c_R \frac{f'_R}{f'_U}$. Für die Berechnung der unbekanntenen Konzentration ergibt sich aus Gleichung

(4.3) bzw. (4.4) unter Berücksichtigung der Pseudokonzentration

$$c_U = \frac{S_U}{S_R} \frac{N_R}{N_U} c'_R. \quad (4.5)$$

Zunächst wurde jeweils eine Referenzkapillare mit DMSO- h_6 und MeOD angefertigt, kalibriert und einem Praxistest anhand von gesättigten Wasserstofflösungen in Methanol unterzogen. Dabei zeigte sich sofort, dass letztere den entscheidenden Vorteil besitzt, das Deuteriumsignal zur Feld-Frequenz-Stabilisierung (Lock) zu nutzen. Aus diesem Grund wurde eine weitere Kapillare, bestehend aus DMSO- h_6 und DMSO- d_6 im Mischungsverhältnis 1:9 Volumenteile, angefertigt, um so eine Auswahl an Kapillaren für die nachfolgende Quantifizierung von Wasserstofflösungen zur Hand zu haben. Das Bild 4.1 zeigt zunächst als konkretes Beispiel eine gesättigte Wasserstofflösung in Methanol. Da bei der Methodenentwicklung der Praxisbezug, wie auch schon in Kapitel 3 erläutert, im Vordergrund stand, wurde demzufolge die Lösung mit nicht deuteriertem Methanol angesetzt. Bei der dort verwendeten Referenzkapillare handelt es sich um die bereits genannte Lösung DMSO- h_6 und DMSO- d_6 . Man sieht jetzt, dass das Analytsignal (der Wasserstoff) sich zwischen den beiden starken Lösemittelsignalen des Methanols bei ca. 4,74 ppm befindet. Deren starke Intensität verursacht Störungen im Spektrum die u. a. aufgrund von Detektorsättigung bzw. den Effekt des radiation damping zurückzuführen sind, und die sich z. B. an den Erscheinungen (Durchschwingen der Basislinie) rechts und links im Spektrum zu erkennen geben, wobei die allgemein bessere Spektrenqualität im oberen Spektrum diese Störungen noch deutlicher erscheinen lässt. Bei den hier gezeigten Spektren wurde bereits versucht durch ein „detuning“ des Schwingkreises um ca. 1 MHz diesen Störungen entgegen zu wirken, was bei den dargestellten Spektren auch mäßig gelang. Allerdings muss

man dabei bedenken, dass ein nicht optimal eingestellter Probenkopf die Intensität aller Signale, auch die des schwachen Analytsignals, reduziert. Die Gefahr bei der Verwendung solch einer Referenzkapillare besteht jetzt darin, dass sich die Spektrenqualität, durch den Einfluss dieser Kapillaren, weiter verschlechtern kann, was im Bild 4.1 auch gezeigt wird. Dabei unterscheidet sich das untere Spektrum vom oberen lediglich in einer dort durchgeführten Messung mit Rotation des Probenröhrchens (20 Hz).

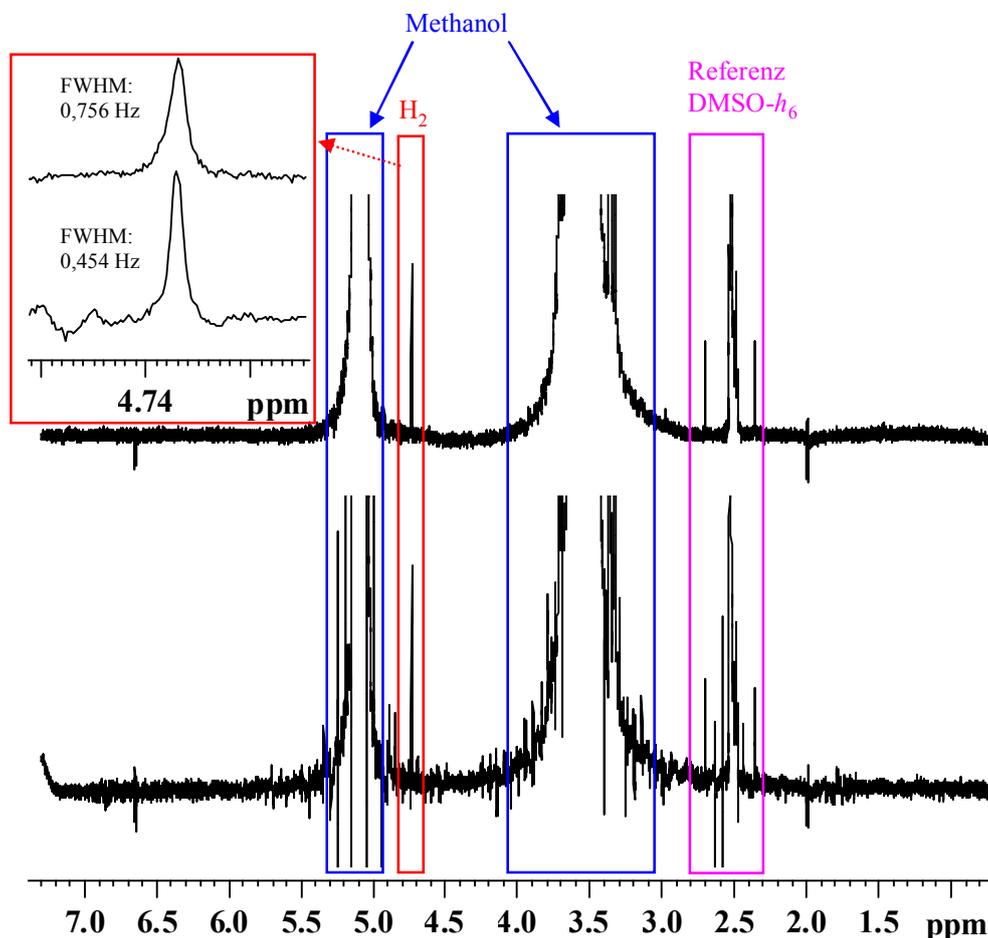


Bild 4.1: 400 MHz ^1H -NMR-Spektren einer gesättigten Wasserstofflösung in Methanol- h_6 mit eingefügter Referenzkapillare bestehend aus DMSO- h_6 und DMSO- d_6 im Mischungsverhältnis 1:9 Volumenteile. Unteres Spektrum: Mit Probenrotation (20 Hz); oberes Spektrum: Ohne Probenrotation; roter Kasten oben links enthält den Ausschnitt des Wasserstoffsignals.

(Experimentelle Bedingungen: 5 mm J Young-Röhrchen, Pulsprg.: zg30; NS: 32; TD und SI: 32k; SWH: 2688 Hz; SFO1: 400,1315820 MHz; D1: 10 s; RG: 11; ohne Apodization; Tuning, 399 MHz).

Diese Probenrotation verursacht eine erhebliche Verschlechterung der Spektrenqualität, die sich auf eine negative Beeinflussung der Homogenität des statischen Magnetfeldes durch die Referenzkapillare zurückführen lässt und sich vor allem dann auswirkt, wenn die eingeführte Kapillare nicht vollkommen rotationssymmetrisch ist. Eine Messung ohne Rotation führt dagegen zu einer Signalverbreiterung, was am Wasserstoffsignal oben links im roten Kasten gezeigt wird. Dabei beträgt die Signalbreite auf halber Höhe FWHM bei der Messung ohne Probenrotation 0,756 Hz und entsprechend mit Probenrotation 0,454 Hz. Generell lässt dies auf einen Einfluss der eingefügten Kapillaren auf die Magnetfeldhomogenität schließen. Als weiterer zu nennender Nachteil dieser Methode sind die möglichen Variationen der Kapillar- und NMR-Probenröhrchendurchmesser, die prozentual zu

einem größeren Volumenfehler und damit zu einer größeren Unsicherheit des Messwertes führen können [29]. Mehrere unabhängige Versuche zur Bestimmung der Wasserstoffkonzentration in gesättigten Methanollösungen, die im Zuge der Methodenentwicklung mit dieser Technik getätigt wurden, führten auch nicht zu reproduzierbaren und zufriedenstellenden Resultaten, was beispielhaft mit Bild 4.2 gezeigt werden soll.

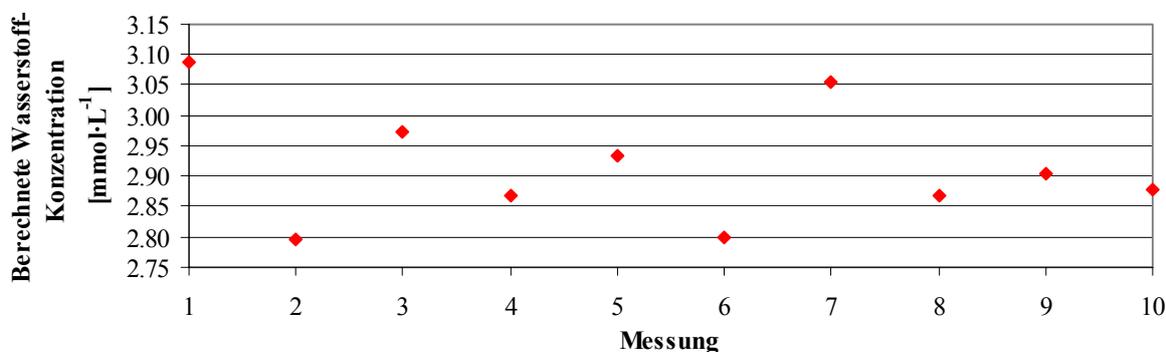


Bild 4.2: Berechnete H₂-Konzentrationen von 10 aufeinander folgenden ¹H-NMR Messungen einer mit Wasserstoff gesättigten Methanollösung. Die Quantifizierung erfolgte nach der Kapillarmethode mit einer Referenzkapillare bestehend aus DMSO-*h*₆ und DMSO-*d*₆ im Mischungsverhältnis 1:9 Volumenteile.

Diese Graphik zeigt H₂-Konzentrationen von 10 aufeinander folgender ¹H-NMR Messungen einer gesättigten Wasserstofflösung in Methanol, die mit oben beschriebener Kapillarmethode und Referenzkapillare bestehend aus DMSO-*h*₆ und DMSO-*d*₆ ermittelt wurden. Im Vorfeld wurde die Pseudokonzentration der Referenzkapillare anhand dreier Maleinsäurelösungen in D₂O (Details zur Maleinsäure als Referenzverbindung finden sich im nachfolgendem Kapitel) gemäß Gleichung (4.4) auf $(1,24 \cdot 10^{-1} \pm 1 \cdot 10^{-3}) \text{ mol L}^{-1}$ bestimmt. Die jeweiligen H₂-Konzentrationen wurden schließlich mit der Gleichung (4.5) berechnet, wobei deren Mittelwert $2,92 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ beträgt, und die Einzelwerte bis zu 6% um diesen schwanken. Als Konzentrationssollwert für eine derartige Lösung bei 25°C und 1,01 bar Gesamtdruck dient ein gemittelter Literaturwert (auf diesen wird im Kapitel 5.2.1 näher eingegangen) von $3,26 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Die hier ermittelte Konzentration weicht von diesem mit ca. 12% ab. Ursache hierfür könnte die erforderliche Basislinienkorrektur sein, die die Signalintensität des Wasserstoffsignals (das Wasserstoffsignal befindet sich auf der Schulter des starken OH-Gruppensignals des Methanols) mit beeinflusst. Letztendlich führten solche Resultate, die auch bei Gebrauch anderer Referenzkapillaren nicht verbessert werden konnten, zu dem Entschluss, eine Quantifizierungsmethode unter Verwendung einer Referenzkapillare nicht weiter zu verfolgen.

Als Alternative zur internen Referenzierung bietet sich eine externe Referenzierung an, bei der Probenlösung und Referenz unabhängig voneinander gemessen werden. Prinzipiell kann man hierbei zwei vollkommen unterschiedliche Vorgehensweisen der Durchführung unterscheiden. Hier sei zuerst die unter dem Namen ERETIC (**E**lectronic **R**eference **T**o access **I**n vivo **C**oncentrations) [30][31] bekannte Referenzierungstechnik zu nennen. Dabei wird für die Quantifizierung des Analytsignals während der Akquisition mit Hilfe der Elektronik ein zusätzliches Signal (ein sogenanntes Pseudosignal) an einer freien Stelle im Spektrum erzeugt, was dann zur Korrelation mit dem Analytsignal genutzt wird. Dieses zusätzliche Signal muss im Vorfeld unter Verwendung einer

Standardlösung natürlich auch kalibriert werden. Für die Durchführung eines derartigen Experimentes mit einem handelsüblichen NMR-Spektrometer ist jedoch eine Hardwaremodifikation erforderlich. Auch sonst bringt diese Vorgehensweise Nachteile mit sich. So führen, neben der Kalibrierungsunsicherheit, schon kleine Veränderungen hinsichtlich der Hardware (z. B. nach einem Probenkopfwechsel) zu Analysefehlern, die sehr schwer bei der Fehlerbetrachtung zu berücksichtigen sind. Aus diesem Grund wird dieses Verfahren von den Geräteherstellern auch nicht mehr empfohlen bzw. sie wechseln zu einer digitalisierten Form (Digital ERETIC) über, bei der dieses Pseudosignal rein mit der Software erzeugt wird. Eine im Vorfeld durchgeführte Kalibrierung dieses Signals mit einem Standard bekannter Konzentration ist dabei jedoch ebenfalls nötig. Eine ganz andere Vorgehensweise, die prinzipiell mit jedem handelsüblichen Spektrometer und ohne jegliche Modifikation der Hardware durchgeführt werden kann, ist die von Wider und Dreier unter dem Namen PULCON publizierte Methode [32]. Die Konzentrationsbestimmung erfolgt hier durch Korrelation der absoluten Signalintensitäten (Signalintegralwerte) von Analyt und einer separat gemessenen Referenz. Die möglichen Signalbeeinflussungen, die bei unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften (z. B. magnetischen Permeabilitäten) der Lösungen auftreten können, werden hier elegant auf Grundlage des Reziprozitätsprinzips [33] gelöst. Eine allgemeine Erklärung dieses Prinzips findet sich im Anhang Kapitel 9.1. Die Kernaussage dieses Reziprozitätsprinzips ist, dass die von einer Probe induzierte Spannung in der Spule direkt von dem zuvor auf dieser Probe wirkendem magnetischen Wechselfeld abhängig ist, welches seinerseits von der mit elektrischem Strom durchflossenen Spule erzeugt wurde. Vereinfacht gesagt bedeutet dies: Je größer die magnetische Flussdichte die auf die Kerne innerhalb der Probe wirkt ist, umso stärker wird die Intensität des empfangenen Signals sein. Anders ausgedrückt, umso stärker das von einer Spule ausgestrahlte Magnetfeld ist, umso empfindlicher ist diese für magnetische Induktion. Ausgehend von dieser Tatsache wird jetzt für die zu erwartende äquivalente Signalintensität S' ($S'N=S$) einer definierten Probe eine Beziehung aufgestellt. Hierbei wird angenommen, dass für die meisten NMR-Messungen, was die Besetzung der Energieniveaus der Kernspins betrifft, die Hochtemperatur-Näherung ($\Delta E \ll k_B T$) erfüllt ist. Somit gilt für die makroskopische Magnetisierung dieser Probe $M \propto cT^{-1}$, und die Beziehung lässt sich demzufolge formulieren als

$$S' \propto \frac{c \tilde{B}_{90}}{T} F \quad (4.6)$$

mit der Probenkonzentration c , der Amplitude des eingestrahlten magnetischen Feldes \tilde{B}_{90} (die tiefgestellte Zahl gibt den Flipwinkel an, wobei ein 90° -Impuls die maximal mögliche Magnetisierung und damit die maximale Signalintensität bewirkt), der absoluten Messtemperatur T und einer von der Parametereinstellung und Hardwarekonfiguration abhängigen Gerätekonstanten F .

Nehmen wir nun zwei Lösungen mit identischer Konzentration an, so dass gilt

$$c (\text{Lsg. 1}) = c (\text{Lsg. 2}). \quad (4.7)$$

Für eine gegebene NMR-Spule kann die magnetische Feldstärke \mathbf{H} als konstant angenommen werden. Die Wirkung dieses eingestrahlten magnetischen Zusatzfeldes \mathbf{B}_1 auf eine innerhalb der Spule lokalisierten Probe errechnet sich mittels der probenspezifischen magnetischen Permeabilität μ zu

$$\mathbf{B}_1 = \mu \mathbf{H} . \quad (4.8)$$

Besitzen jetzt beide Lösungen unterschiedliche magnetische Permeabilitäten (μ (Lsg. 1) \neq μ (Lsg. 2)) so wirken nach Gleichung (4.8) unterschiedlich magnetische Flussdichten auf die Kerne^k (\mathbf{B}_1 (Lsg. 1) \neq \mathbf{B}_1 (Lsg. 2) \rightarrow \tilde{B}_{90} (Lsg. 1) \neq \tilde{B}_{90} (Lsg. 2)), und gemäß Gleichung (4.6) resultieren daraus unterschiedliche Signalintensitäten (S' (Lsg. 1) \neq S' (Lsg. 2)), und das, obwohl Konzentration, Messtemperatur, Impulswinkel und der Hardware-/Parameterfaktor konstant bleiben. Für eine externe Referenzierung muss deshalb die effektive magnetische Flussdichte \mathbf{B}_1 der jeweiligen Messung, die letztendlich auf die Kerne wirkt, bestimmt werden und in die Konzentrationsberechnung mit einfließen. Diese Bestimmung kann über die Beziehung

$$\tilde{B}_{\text{effektiv}}^i(\Theta, \tau) = \frac{\Theta}{\gamma \tau} \quad (4.9)$$

erfolgen. Dabei ist $\tilde{B}_{\text{effektiv}}^i$ die vom Medium beeinflusste Amplitude des eingestrahnten Magnetfeldes für den Kernresonanzübergang mit der Frequenzkomponente ν_i , γ das isotopenspezifische magnetogyrische Verhältnis, τ die Länge des eingestrahnten Impulses und Θ der Impulswinkel. Für einen gegebenen Impulswinkel (aus praktischen Gründen wählt man hier i. d. R. 2π) ist das Verhältnis $\Theta \gamma^{-1}$ eine Konstante und $\tilde{B}_{\text{effektiv}}^i$ ist somit nur noch von der Impulslänge abhängig, wobei hier, wie Gleichung (4.9) zeigt, ein reziprok proportionales Verhältnis besteht. Dies bedeutet konkret, dass mit abnehmender magnetischer Permeabilität des Mediums die effektive magnetische Flussdichte gleichermaßen abnimmt, und dies, für einen vorgegebenen Flipwinkel, über eine längere Impulsdauer kompensiert werden kann. Mit der Impulslänge wird also indirekt die effektive magnetische Flussdichte oder genau genommen die durch das Medium verursachte Schwächung des von der Spule ausgestrahlten Magnetfeldes bestimmt. Doch eine längere Impulsdauer führt nur zum gewünschten Impulswinkel. Entsprechend dem Reziprozitätsprinzip hat dies keinen Einfluss auf die Signalintensitäten. Diese mediumabhängige Signalbeeinflussung, die sich u. U. bei Standard- und Analytsignal unterschiedlich bemerkbar machen kann, lässt sich mathematisch berücksichtigen, in dem die Signale mit der ermittelten Impulsdauer gewichtet werden, und man auf diese Weise den Anteil der „Magnetfeldschwächung“ berücksichtigt. Aus diesem Grund wurde diese Methode der externen Referenzierung auch als PULCON [32] (**P**ulse **L**ength based **C**ONcentration determination) bezeichnet, was übersetzt „Impulslängen-basierende Konzentrationsbestimmung“ bedeutet. Die Konzentration des zu quantifizierenden Analyten errechnet sich so mit der Gleichung

$$c_U = f c_R \frac{S'_U \tau_U^{360} T_U N S_R}{S'_R \tau_R^{360} T_R N S_U} \quad (4.10)$$

aus der bekannten Referenzkonzentration und dem Verhältnis der impulslängen-gewichteten Signalintensitäten $S'\tau$, wobei aus praktischen Gründen die Impulslänge eines 360° Impulses empfohlen wird (hochgestellte Zahl). Falls bei den Messungen von Analyt und Referenz unterschiedliche Scanzahlen NS benutzt wurden, muss zusätzlich noch eine Normierung der Signalintensitäten auf diese erfolgen. Bei unterschiedlichen Messtemperaturen T

^k Die Abschirmung der Kerne sei jetzt hier vernachlässigt.

wird dieser Einfluss entsprechend (4.6) berücksichtigt. Der noch enthaltende Faktor f ist erforderlich, wenn Unterschiede hinsichtlich der Hardwarekonfiguration oder Parametereinstellung auftreten. Dies könnte z. B. der Fall sein, wenn die unbekannte Probe mit Lösemittelunterdrückung gemessen werden würde, weil hier die Möglichkeit besteht, dass, je nach angewandter Technik, die Signalintensität des Analyten mit beeinflusst wird [32]. Wenn dieser Faktor notwendig ist muss er im Vorfeld experimentell bestimmt werden. Man kann ihn jedoch auf 1 setzen falls es sich bei beiden Messungen um Ein-Impuls Experimente mit einer direkt anschließenden Signalakquisition handelt und darüber hinaus keine Veränderung der Hardwarekonfiguration und Parametereinstellung (hier sei vor allem ein konstanter Receivergain zu nennen) erfolgt. Bei der vorliegenden Arbeit waren diese Bedingungen immer erfüllt. Zusätzlich wurden Messtemperatur und Scanzahl konstant gehalten, so dass sich Gleichung (4.10) vereinfacht zu

$$c_U = c_R \frac{S'_U \tau_U^{360}}{S'_R \tau_R^{360}} \quad (4.11)$$

Als Zwischenbilanz lässt sich zum Thema Referenzierung somit folgendes festhalten: Die für diesen konkreten Fall typische Probeneigenschaft, die zu einer relativ schlechten Spektrenqualität führt, spricht gegen eine interne Referenzierung, da das Einführen der nötigen Referenzkapillare die Spektrenqualität noch weiter verschlechtert. Die Wahl der Referenzierungsart fällt somit auf eine externe Referenzierung. Aufgrund der einfachen Handhabung der PULCON-Methode (keine besonderen Anforderungen an die Hardware) wird diese im weiteren Verlauf der Methodenentwicklung bevorzugt, und die Gleichung (4.10) bzw. (4.11) dient damit als Basis für die Konzentrationsberechnungen. Das hierbei mögliche Problem der Gerätestabilität wurde mittels Experimenten anhand des „Quattro Nucleus“ Probenkopfes (für Details siehe Kapitel 9.2.1) über einem Zeitraum von 1 Jahr und 3 Monaten mit dem Bruker Standard „doped water“, bestehend aus 0,1 mg GdCl₃ in D₂O + 1 % H₂O + 0,1% CH₃OH-¹³C, untersucht. Hierbei wurde das Wassersignal mit selektiven Impulsen konstanter Länge angeregt und 60,3 % der Signalfläche, wie es im Kapitel 4.6 beschrieben wird, integriert. Der Vergleich dieser Integralwerte zeigt eine mittlere Schwankung von ca. 2 %. Für eine Quantifizierung mit der in dieser Arbeit beschriebenen Methode bedeutet dies, dass die Referenzmessungen in zeitlichen Abständen wiederholt werden sollten.

4.2 Referenzlösungen

Die Basis für eine präzise Quantifizierung bilden die eingesetzten Referenzlösungen mit ihren zugehörigen Unsicherheiten. Als gut für die quantitative ¹H-NMR-Spektroskopie geeigneten Standard beschreiben Larive *et al.* die Maleinsäure [34]. Da diese im Prinzip alle Anforderungen aus dem vorherigen Kapitel erfüllt, fiel die Wahl auch bei dieser Arbeit auf die Maleinsäure. Es wurden vier Referenzlösungen mit Maleinsäure hergestellt. Bei dreien davon wurde als Lösemittel D₂O verwendet und bei der vierten Referenzlösung DMSO-*d*₆. Wässrige Maleinsäure ist nicht langzeitstabil und setzt sich langsam zu Äpfel- und Fumarsäure um, weshalb sie zeitnah gemessen werden muss [35]. Versuche mit den dreien Maleinsäurelösungen in D₂O konnten dies bestätigen. Dabei zeigten mittels NMR durchgeführte Wiederholungsmessungen dieser Referenzen, dass die Maleinsäurekonzentration innerhalb von zwei Monaten um vier bis sechs Prozent gesunken ist.

Tabelle 9.1 in Kapitel 9.2.1 zeigt eine Übersicht bezüglich Reinheit, Vorbehandlung und Lieferant der verwendeten Chemikalien. Die Konzentrationen der Referenzlösungen ergaben sich gravimetrisch, wobei jeweils die Dichte ρ des reinen Lösemittels für die Konzentrationsberechnung herangezogen wurde. Die Konzentration der hergestellten Standards berechnet sich demzufolge nach der Gleichung

$$c_R = \frac{m_{\text{Säure}} \cdot \rho_{\text{Lösemittel}}}{M_{\text{Säure}} \cdot m_{\text{Gesamt}}} \quad (4.12)$$

Anhand dreier Maleinsäurelösungen, wobei deren Konzentrationen größer ist im Vergleich zu den später verwendeten Referenzlösungen, wurden die Dichten der Lösungen mittels Biegeschwinger bestimmt. Dabei zeigten diese Ergebnisse, dass der Einfluss der dort gelösten Maleinsäure auf die Dichte der Lösung, ausgedrückt als das Verhältnis von Dichtedifferenz ($\rho_{\text{Lösung}} - \rho_{\text{Lösmittel}}$) zur Dichte der Lösung, bei maximal 0,012 liegt. Bild 4.3 veranschaulicht dies.

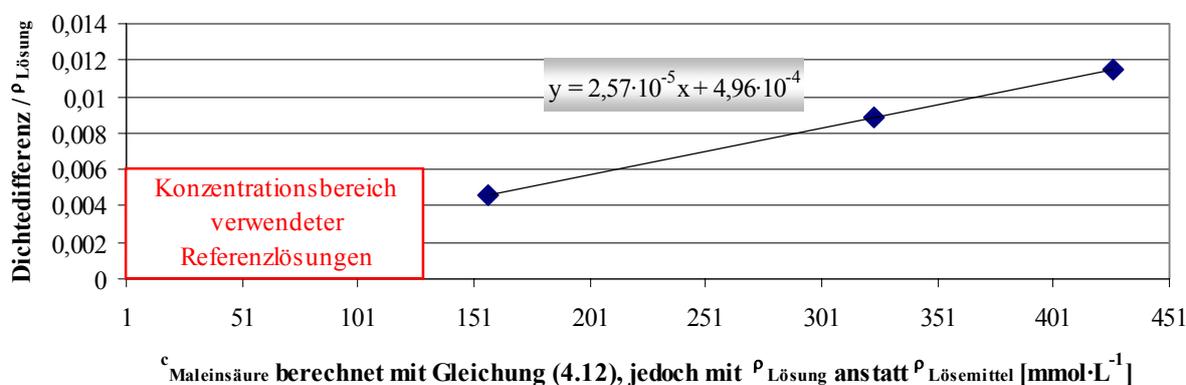


Bild 4.3: Auftragung des Verhältnisses von Dichtedifferenz zur Dichte der Lösung gegen die Maleinsäurekonzentration berechnet mit der Dichte der Lösung.

Tabelle 4.1: Übersicht relevanter Daten der Referenzlösungen.

System	$\frac{m_{\text{Maleinsäure}}}{\text{mg}}$	$\frac{m_{\text{Lösemittel}}}{\text{mg}}$	$\frac{\rho_{\text{Lösemittel}} \text{ bei } 25^\circ\text{C}}{\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}}$	$\frac{c_{\text{Referenzlösung}}^*}{\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}}$
Maleinsäure in D_2O	$7,60 \cdot 10^2 \pm 0,03^\ddagger$	$5,45 \cdot 10^4 \pm 0,08^\ddagger$		$(1,31 \pm 0,01) \cdot 10^2$
	$1,65 \cdot 10^1 \pm 0,03^\ddagger$	$5,51 \cdot 10^4 \pm 0,08^\ddagger$	$1,10^\dagger \pm 0,01$	$2,85 \pm 0,03$
	$5,74 \cdot 10^2 \pm 0,03^\ddagger$	$5,33 \cdot 10^4 \pm 0,08^\ddagger$		$(1,01 \pm 0,01) \cdot 10^2$
Maleinsäure in $\text{DMSO}-d_6$	$5,01 \cdot 10^1 \pm 0,03^\ddagger$	$3,38 \cdot 10^4 \pm 0,07^\ddagger$	$1,19^\S \pm 0,01$	$(1,52 \pm 0,02) \cdot 10^1$

§ Entsprechend Herstellerangaben

† R. C. Weast, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 58th edition, CRC Press: Cleveland, 1977-1978

‡ Massenbestimmung erfolgte mit einer Mettler Toledo AT261 DeltaRange; die Unsicherheit wurde über „Typ B Evaluierung“ gemäß den Herstellerangaben bestimmt

* Ausführliche Diskussion der Konzentrationsunsicherheit findet im Kapitel 4.7.1 statt

In dem dargestellten Bereich nimmt die Dichtedifferenz linear mit der Konzentration der Lösung zu. Die Konzentrationen aller Standards, die in dieser Arbeit verwendeten wurden, sind aber $< 150 \text{ mmol L}^{-1}$ und liegen damit unterhalb des dargestellten Bereichs. Die Dichtedifferenz kann somit $< 0,45\%$ angenommen werden. Nichtsdestotrotz wurde für die vorgestellte Methode bei der Fehlerbetrachtung, um den Dichtefehler großzügig zu berücksichtigen, eine Dichteunsicherheit von 1% angenommen. Die Tabelle 4.1 zeigt eine Auflistung aller verwendeter Referenzen inklusive der relevanten Parameter.

4.3 Anregung molekularen Wasserstoffs in Lösung: selektiv vs. unselektiv

Ein wesentlicher Aspekt bei der Methodenentwicklung, der bereits mehrfach angesprochen wurde, war der Bezug zur Praxis, so dass es mit dieser Methode möglich sein sollte, Gaskonzentrationen in einer Vielzahl flüssiger Medien (z. B. undeuterierter organischer Lösemittel, Reaktionslösungen, ionische Flüssigkeiten u. v. m.) zu bestimmen. Allerdings steht man hierbei vor dem praktischen Problem, dass diese Medien, im Vergleich zum schwachen H_2 -Signal, selber starke Signale im Spektrum erzeugen. Dies sei nochmals am Beispiel einer mit Wasserstoff gesättigten Methanollösung gezeigt (Bild 4.4).

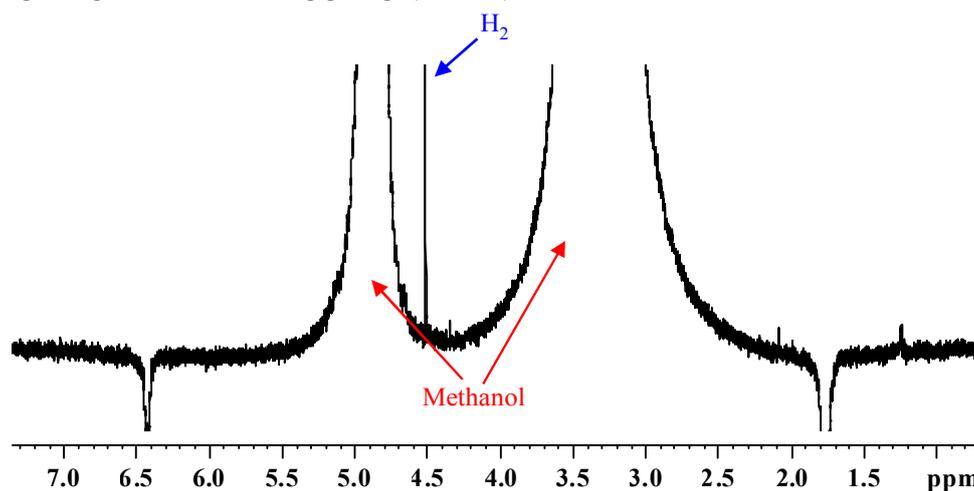


Bild 4.4: $400 \text{ MHz } ^1\text{H-NMR}$ Spektrum einer mit Wasserstoff gesättigten Methanollösung die ca. $5 \text{ Vol.-% MeOH-}d_4$ enthält. Probenparameter: Gasesamtdruck: $1,02 \text{ bar}$; Temperatur: 25°C (Experimentelle Bedingungen: $5 \text{ mm J. Young-Röhrchen}$, Pulsprg.: $zg30$; NS: 32; TD und SI: 32k; SWH: 4817 Hz ; SFO1: $400,1321850 \text{ MHz}$; DI: 2 s; RG: 2; ohne Apodization; Tuning, $400,12 \text{ MHz}$; Messung ohne Probenrotation).

Diese Lösung enthält ca. $5\text{-Vol.-% MeOH-}d_4$. Dies hatte rein praktische Gründe, da es so möglich war das entsprechende Deuteriumsignal des Lösemittels „einzulocken“ und so die Magnetfeldstabilität während der Messung zu verbessern. Dies sollte jedoch keine notwendige Bedingung dieser Methode darstellen, so dass eine Gaskonzentrationsbestimmung auch ohne Anwesenheit jeglicher deuterierter Substanz gleichfalls möglich ist. Im Bild 4.4 sieht man wieder, dass sich das Wasserstoffsignal¹ zwischen den beiden Lösemittelsignalen befindet,

¹ Bei diesem und allen nachfolgenden NMR-Experimenten wurde auf eine exakte Kalibrierung der Frequenz-Achse verzichtet, da die chemische Verschiebung für diese Arbeit nicht relevant war.

wobei deren ausgeprägten Breite auf die hohe Signalintensität, was den Effekt des radiation damping verstärkt, zurückzuführen ist. Rechts und links im Spektrum sieht man abermals Störungen („Intermodulations-Seitenbanden“), die durch diese starken Lösemittelsignale hervorgerufen werden. Wie bereits anhand des konkreten Beispiels bei der Kapillarmethode gezeigt wurde (Kapitel 4.1) ist demzufolge auch hier eine quantitative Auswertung des Wasserstoffsignals, auf Grund der intensiven Lösemittelsignale, so nicht möglich. Ein Prozessieren des Spektrums mit einer Basislinienkorrektur würde abermals das Wasserstoffsignal mit beeinflussen und die anschließende Integration verfälschen. Auch die in vielen anderen spektroskopischen Methoden (z. B. UV-VIS) angewandte Technik, zunächst ein Referenzspektrum ohne Analyt aufzuzeichnen, und dieses für die Problemlösung als „Hintergrund“ zu definieren, welches schließlich vom Probenspektrum subtrahiert wird, ist bei der NMR-Spektroskopie nicht durchführbar. Der Grund hierfür ist die hohe Empfindlichkeit der Signalform und deren Position sowohl auf die Probenzusammensetzung als auch die experimentellen Bedingungen, wobei sich hier schon geringfügige Veränderungen bemerkbar machen und damit eine derartige Subtraktion ausschließen (für ein anschauliches Beispiel siehe Publikation [36]). Aus diesem Grund bestehen im Prinzip nur zwei Möglichkeiten dieses Problem zu lösen. Entweder man versucht, die störenden Signale zu reduzieren bzw. zu eliminieren oder aber nur gezielt das Analytsignal anzuregen. Ersteres, das Eliminieren unerwünschter Signale, lässt sich mit einer sogenannten „multiplen Lösemittelunterdrückung“ bewirken. Dabei wird, vor dem eigentlichen Anregungsimpuls, ein selektiv auf die zu eliminierenden Signale abgestimmter Unterdrückungsimpuls eingestrahlt (Bild 4.5). Praktisch durchgeführt wird dies unter Verwendung eines sogenannten „shape“-Impulses, der auf einem Rechteckimpuls basiert. Durch entsprechende Änderung der Phase wird dieser selektiv für die zu unterdrückenden Signale. Sinnvollerweise geht man dabei so vor, dass die Transmitterfrequenz des Spektrometers auf das oder eines der stärksten zu unterdrückenden Signale eingestellt wird. Die restlichen zu unterdrückenden Signale werden als Differenzfrequenzen zur Transmitterfrequenz über eben diese Phasenänderung des Impulses eliminiert bzw. zumindest reduziert [37]. Da einige der eingestrahlten Unterdrückungsfrequenzen eine Differenz zur Transmitterfrequenz besitzen, bezeichnet man diese Technik auch als „off-resonante Unterdrückung“ oder im Englischen als „off-resonance presaturation“. Für derartige Experimente müssen in Vorversuchen die zu eliminierenden Frequenzen ermittelt und der entsprechende Impuls generiert werden. Heutzutage enthält i. d. R. die vom Gerätehersteller mitgelieferte Software ein Tool, um derartige Impulse relativ simpel zu erstellen.

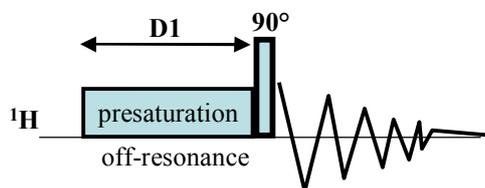


Bild 4.5: Impulsfolgeschema der multiplen Lösemittelunterdrückung (Pulsprog. zgps) im ^1H -Kanal [38]. Die Unterdrückung der Lösemittelsignale erfolgt als sogenannte off-resonante Unterdrückung (off-resonance presaturation) während der Relaxationsphase $D1$.

Zur Anregung des Analyten dient ein unselektiver Impuls, der sich direkt dem Unterdrückungsimpuls anschließt. Bild 4.6 zeigt dies wieder am Beispiel einer gesättigten Methanolwasserstofflösung, die zu Magnetfeldstabilisierungszwecken ca. 5 Vol.-% deuteriertes Methanol enthält. Beide Spektren wurden direkt nacheinander mit jeweiliger Unterdrückung der vier auftretenden Lösemittelsignale (das OH-Gruppensignal, das Methylgruppensignal

sowie die zwei ^{13}C -Satellitensignale der Methylgruppe) gemessen. Die Transmitterfrequenz wurde dabei auf das OH-Gruppensignal eingestellt und die Frequenzen für die restlichen Lösemittelsignale ergaben sich, wie oben beschrieben, über die Phasenänderungen des angewandten Rechteckimpulses. Bei dem oberen Spektrum betrug dabei die Nutationsfrequenz des Sättigungsimpulses je Signal 25 Hz, so dass der Gesamtsättigungsimpuls eine Nutationsfrequenz von 100 Hz besitzt. Beim unteren Spektrum wurde diese Nutationsfrequenz auf einen Wert von 288 Hz vergrößert (dieser sollte nach Rücksprache mit Herrn Humpfer von der Firma Bruker BioSpin nicht überschritten werden, da sonst die elektrische Wärme, die aus dem vom Medium absorbierten Teil der elektromagnetischen Strahlung hervorgeht, zu groß wird). Vergleicht man diese Spektren mit dem Spektrum von Bild 4.4 lässt sich rein qualitativ sofort erkennen, dass die H_2 -Signalintensität relativ zu den Lösemittelsignalen deutlich zugenommen hat. Die Intensitätsabnahme der Lösemittelsignale verringert auch deutlich die sonst auftretenden Störungen im Spektrum. Ein vollständiges Eliminieren der Lösemittelsignale scheint aber, aufgrund der hohen Intensität, nicht möglich, auch nicht wenn die hierzu eingestrahlte Feldstärke erhöht wird, wie das untere Spektrum zeigt. Lediglich die ^{13}C -Satellitensignale sind dort verschwunden, dafür erscheinen aber zusätzlich Restsignale der Unterdrückungsfrequenzen.

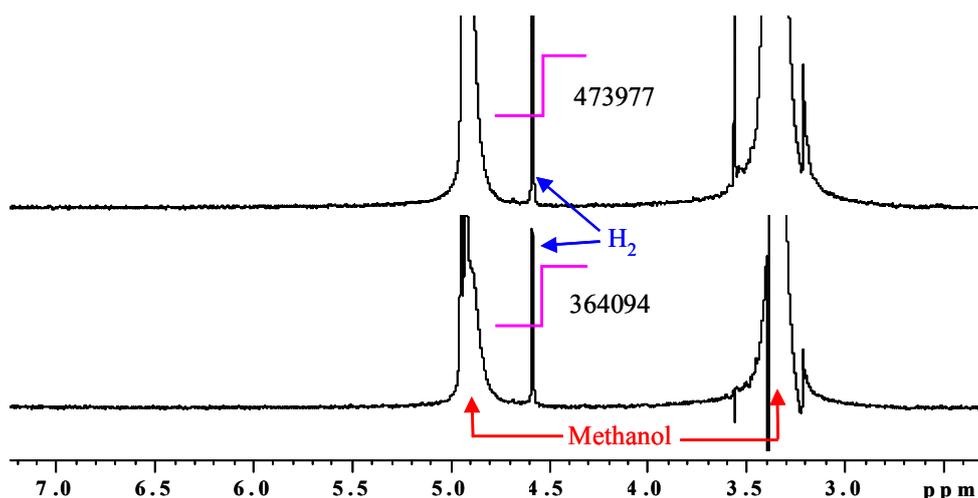


Bild 4.6: 400 MHz ^1H -NMR Spektrum einer mit Wasserstoff gesättigten Methanollösung, die ca. 5 Vol.-% MeOH-d_4 enthält, aufgenommen mit multipler Lösemittelunterdrückung. Beim oberen Spektrum beträgt die Nutationsfrequenz des Unterdrückungsimpulses insgesamt 100 Hz und beim unteren 288 Hz. (Experimentelle Bedingungen: Invers-Probenkopf; 5 mm J Young-Röhrchen; Pulsprg.: oberes Spektrum: *zgps_d1_p2d* (basierend auf *zgps*), unteres Spektrum: *zgps*; NS: 32; TD und SI: 32k; SWH: 2395 Hz; SFO1: 400,1319789 MHz; D1: 11 s; RG: 2; Tuning: 400,13 MHz; τ_{presat} : 10 s; Apodization: Exponential LB = 1 Hz; Messung ohne Probenrotation; 60% Integration).

Die Gefahr eines Intensitätsverlustes aufgrund von Relaxationsprozessen besteht nicht, da die Akquisition unmittelbar nach dem Anregungsimpuls erfolgt. Möglich ist aber eine Mitbeeinträchtigung des Analytsignals durch den zuvor stattfindenden Sättigungsimpuls, wobei diese umso größer ist, je dichter das Analytsignal zu einem der unterdrückten Signale liegt, sowie mit Zunahme der Amplitude des eingestrahlten Magnetfeldes zur Lösemittelsättigung. Dies zeigt auch obiges Beispiel. Das Erhöhen der Nutationsfrequenz des Sättigungsimpulses von 100

auf 288 Hz führt gleichzeitig zur Abnahme des Integralabsolutwertes (60% Integration) beim Wasserstoff von 473977 auf 364094, das ist eine Abnahme von ca. 23%. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Lösemittelunterdrückung nicht hinreichend selektiv ist.

Die bereits erwähnte zweite Variante ist die gezielte Anregung des Analyten über einen entsprechenden selektiven Impuls. Dabei existieren unterschiedliche Möglichkeiten, wie man zu dieser Selektivität gelangt. Eine bewährte Methode hierbei ist das Anwenden von Impulsen, deren Selektivität über die Einstrahlungsdauer eingestellt werden kann, da das Frequenzband eines Impulses reziprok proportional zu deren Einstrahlungszeit ist. Da aber eine längere Einstrahlungsdauer des Magnetfeldes den Impulswinkel gemäß der Beziehung (4.9) beeinflussen würde, muss gleichzeitig die Magnetfeldstärke reduziert werden. Aus diesem Grund bezeichnet man derartige Impulse auch als „soft-pulse“ (geringere Einstrahlungsleistung). Bild 4.7 zeigt hierzu das entsprechende Pulsprogramm. Darüber hinaus lassen sich unterschiedliche Hüllkurven solcher „soft-Pulse“ generieren, deren funktionale Darstellung ganz definierte Formen besitzen und wonach sich deren Bezeichnung richtet. Deswegen ist eine weitere geläufige Bezeichnung derartiger Impulse auch „shaped-pulses“.

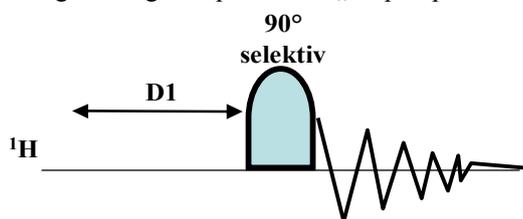


Bild 4.7: Impulsschema des selektiven Impuls Experiments (Pulsprg. selzg) im ^1H -Kanal [38]. $D1$ entspricht der eingeräumten Zeit zur Relaxation des Systems.

Nun gibt es eine Vielzahl an Impulsen mit unterschiedlichen Formen, die alle für sich bestimmte Eigenschaften haben, was beispielsweise die Selektivität oder Signalphase betrifft^m. Einer davon, der aus gutem Grund eine sehr verbreitete Anwendung findet und auch in dieser Arbeit verwendet wurde, ist der sogenannte „Gaussian pulse“. Eine detaillierte Auflistung von Vorteilen dieses Impulses findet man in der Publikation von Bauer *et al.* [39]. Der gesamte Anregungsbereich dieses Impulses berechnet sich nach der Gleichung

$$\text{SWH}_{\text{ex}} = \frac{2\pi}{\tau_p} \quad [40]. \quad (4.13)$$

Die Überprüfung der Selektivität erfolgte anhand einer Maleinsäurelösung, die Wasseranteile enthält (siehe Bild 4.8). Bei den dargestellten Spektren erscheinen die olefinischen Protonen der Maleinsäure bei 6,27 ppm und das Wassersignal bei 3,81 ppm. Beide Signale liegen somit 980 Hz auseinander. Von dieser Probe wurden jetzt sieben Spektren mit inkrementierender Impulsdauer des selektiven „Gaussian pulse“ aufgenommen. Angegeben ist die Impulsdauer τ_p und die nach (4.13) berechnete gesamte Anregungsbreite. Nach 0,1 bzw. 1,0 ms Einstrahlungszeit wird demzufolge das Wassersignal vollständig mit angeregt, jedoch ab einer Einstrahlungszeit von 5,0 ms ist das Wassersignal nahezu verschwunden. Somit lässt sich allgemein für unser Quantifizierungsproblem sagen, dass, je näher das Analytsignal sich an einem störendem Begleitsignal befinden wird, umso selektiver und

^m Wie bereits bei der multiplen Lösemittelunterdrückung können i. d. R. derartige Impulse mit einem entsprechendem Software Tool generiert werden.

damit länger muss der eingestrahlte Impuls sein. Aber die Impulslänge stellt immer nur einen Kompromiss dar, da infolge von Relaxationsprozessen bei zu langen Einstrahlungszeiten Signalverluste auftreten, wie man auch aus Bild 4.8 qualitativ erkennen kann. Auf dieses Problem wird in Kapitel 4.5 näher eingegangen.

Überträgt man jetzt diese Schlussfolgerung auf den konkreten Fall der gesättigten Wasserstofflösung in undeutertem Methanol (Bild 4.4), dann zeigt sich, dass dort die Frequenzdifferenz des Wasserstoffsignals zur OH-Gruppe des Methanols 140 Hz und zur Methylgruppe 480 Hz beträgt. Für eine ausreichend selektive Anregungsbreite sollte die Impulsdauer nach Gleichung (4.13) deshalb >20 ms sein. Aufgrund der starken Intensität der Lösemittelsignale (und der damit verbundenen Breite) empfiehlt es sich jedoch, die Anregungsbreite weiter zu reduzieren. Bei dieser Arbeit wurde deshalb eine Impulslänge von 80 ms gewählt, was einer Anregungsbreite von ca. 80 Hz entspricht. Das entsprechende Spektrum in Bild 4.9 zeigt deutlich, dass trotz dieses schmalen Anregungsbandes immer noch Restsignale des Lösemittels erscheinen.

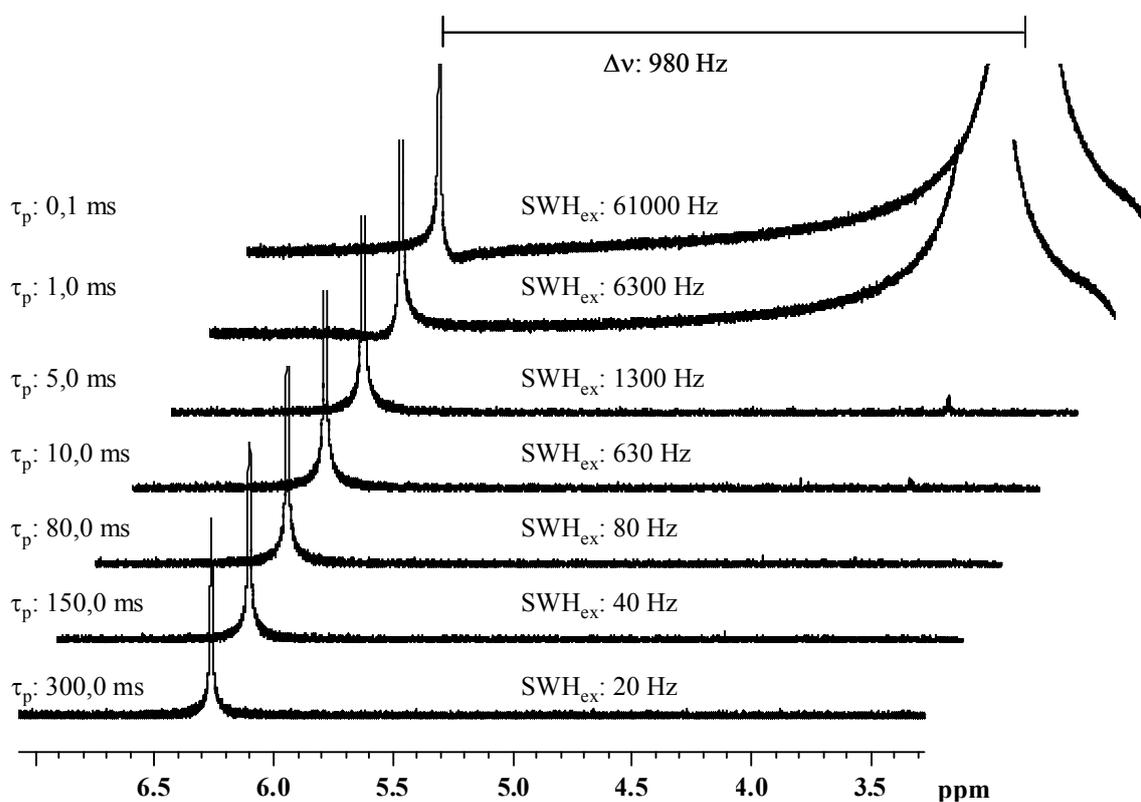


Bild 4.8: 400 MHz ^1H -NMR Spektren einer Maleinsäurelösung in DMSO-d_6 inklusive Wasseranteile mit selektiven Pulsen und inkrementierten Impulslängen.

(Experimentelle Bedingungen: 5 mm J. Young-Röhrchen, Pulsprg.: selzgvp (basierend auf selzg); NS: 32; TD und SI: 32k; SWH: 2395 Hz; SFO1: 400,1325061 MHz (on-resonant bezüglich der olefinischen Maleinsäureprotonen); D1: 30 s; RG: 2; Tuning: 400,13 MHz; Impuls: gaussian mit 1024 Punkte und Truncation Level von 1%; Apodization: Exponential LB = 1 Hz; Messung ohne Probenrotation).

Hier sei noch auf die von Tanokura *et al.* beschriebene Methode der F_2 -selektiven 2D NMR Spektroskopie für die Analyse gering konzentrierter Komponenten in Mischungen hingewiesen. Diese Methode besitzt jedoch

Einschränkungen für den Fall, dass das anzuregende schwache Signal sich in einem schmalen Bereich zwischen zwei starken Signalen (wie in dem bereits gezeigten Beispiel Wasserstoff in Methanol, siehe Bild 4.4) befindet, da hier das magnetische Streufeld zur unerwünschten Anregung der Hauptkomponente(n) in der Mischung führt, was damit die Spektrenqualität wieder deutlich verschlechtern wird [41].

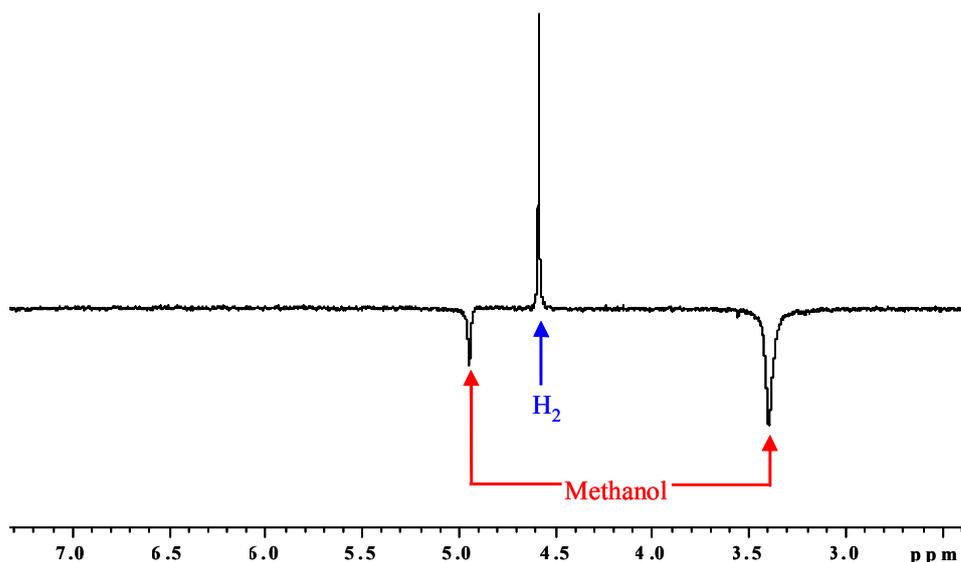


Bild 4.9: 400 MHz ^1H -NMR Spektrum einer mit Wasserstoff gesättigten Methanollösung, die ca. 5 Vol.-% MeOH-d_4 enthält, aufgenommen mit selektiver Anregung.
(Experimentelle Bedingungen: 5 mm J Young-Röhrchen, Pulsprg.: selzg; NS: 32; TD und SI: 32k; SWH: 2395 Hz; SFO1: 400,1318352 MHz (H_2 on-resonant); D1: 10 s; RG: 2; Tuning: 400,13 MHz; Impuls: gaussian mit 1024 Punkte und Truncation Level von 1%; Impulslänge: 80 ms; Apodization: Exponential LB = 1 Hz; Messung ohne Probenrotation).

Abschließend sei noch ein direkter Vergleich zwischen selektiver Anregung und multipler Lösemittelunterdrückung am Beispiel einer gesättigten Wasserstofflösung in Methanol in Bild 4.10 gezeigt, wobei diese Probe zweimal nacheinander gemessen wurde. Erfolgte die Konzentrationsberechnung aus Signalintegralen, bei denen sowohl der Analyt Wasserstoff als auch die Referenz Maleinsäure mittels selektiver Impulse gemessen wurde (Pulsprogramm: selzg), werden die resultierenden Konzentrationen im Diagramm grün dargestellt. Bei den blau dargestellten Konzentrationen entstammten die für die Berechnung herangezogenen Signalintegrale aus Experimenten, bei denen die Referenz unselektiv (Pulsprogramm: zg), der Analyt aber unselektiv mit zusätzlicher multipler Unterdrückung der Methanolsignale (Pulsprogramm: zgps) gemessen wurde. In den Fällen, bei denen die Referenzmessung mit gleichen Unterdrückungsimpulsen gemessen wurde wie die Analytprobe zuvor (wobei hier der Abstand des relevanten Signals zum nächsten Unterdrückungssignal das 3,8-fache im Vergleich zur Methanolprobe beträgt), werden die aus der Korrelation der Signalintensitäten resultierenden Konzentrationen im Diagramm rot dargestellt.

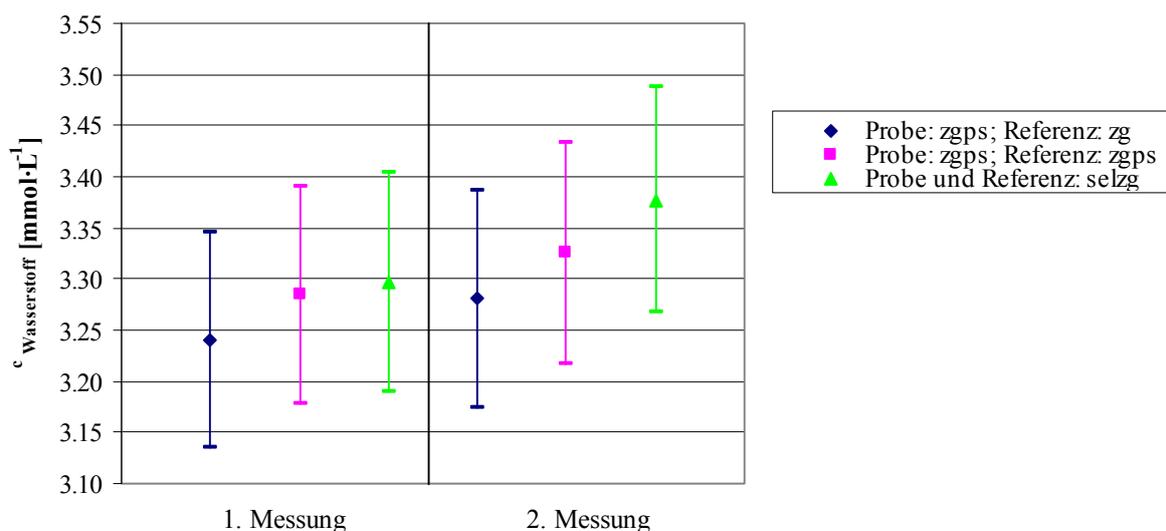


Bild 4.10: Berechnete Wasserstoffkonzentrationen (gesättigt) in Methanol- h_4 bei ca. 25°C und 1,01 bar Gesamtdruck die ca. 5 Vol.-% Methanol- d_4 enthält (Wiederholungsmessungen). Die berechneten Konzentrationen ergeben sich demnach aus den entsprechenden Korrelationen der Signalintegralwerte. Der Wasserstoff wurde dabei entweder selektiv gemessen (selzg) oder unselektiv mit multipler Lösemittelunterdrückung (zgps). Die Referenz wurde demnach auch selektiv oder unselektiv gemessen, wobei bei letzterem noch unterschieden werden muss, ob die Referenz nach gleichen Bedingungen wie die Probe, also mit gleichem Unterdrückungsimpuls, oder ohne Unterdrückung (zg) gemessen wurde. Letzteres scheint gerechtfertigt, da die Referenzlösung keine störenden, sehr starken Lösemittelsignale produziert.

Zunächst sei bemerkt, dass die Konzentrationen, unabhängig von den hier verglichenen Anregungsformen, in gleicher Größenordnung liegen, und jeder der dargestellten Konfidenzbereiche den bereits genannten mittleren Referenzwert von 3,26 mmol L⁻¹ beinhaltet. Jedoch erkennt man, dass, wenn der Unterdrückungsimpuls nicht bei der Referenzmessung angewandt wurde, die berechnete Konzentration geringer ausfällt. Werden dagegen Probe und Referenz auf gleicher Weise gemessen, so liegt die aus diesen Signalen berechnete Konzentration höher, was eine wenn auch geringe aber vorhandene Beeinflussung der Unterdrückungsimpulse auf die restlichen Signale vermuten lässt. Die Anwendung von Unterdrückungsimpulsen macht es für quantitative Bestimmungen somit erforderlich, Probe und Referenz unter exakt den gleichen Bedingungen zu messen, d. h. der Abstand des relevanten Signals zu den Unterdrückungsfrequenzen muss gleich sein, oder alternativ muss im Vorfeld der Faktor f aus Gleichung (4.10) experimentell bestimmt werden. Damit ist diese Variante zur Konzentrationsbestimmung mit einem erheblichen Mehraufwand verbunden. Aus diesem Grund konzentriert sich die weitere Methodenentwicklung allein auf die selektive Anregung.

Als Zwischenbilanz zum Thema Anregung lässt sich sagen, dass die Forderung einer allgemeinen Anwendbarkeit dieser Methode besondere Anforderung an die NMR-Messung stellt. Bei Anwendung von Lösemittelunterdrückungstechniken müsste für jede Probenmatrix eine definierte Unterdrückungssequenz generiert werden, mit der jeweils die Analysenprobe bzw. die Referenz gemessen wird. Ein derartiger Mehraufwand ist bei selektiver Anregung nicht der Fall, weshalb die Wahl auf letztere fällt.

4.4 Methode: SelPULCON

In dieser Arbeit wurde eine Methode zur Bestimmung von Gaslöslichkeiten (am Beispiel von Wasserstoff) in flüssigen Medien unter Verwendung der NMR-Spektroskopie entwickelt. Die Anforderungen an diese Methode verlangten nach einem optimalen Referenzierungsverfahren. Dabei zeigten die Vergleiche von interner gegen externe Referenzierung, dass aus Gründen der Spektrenqualität letztere zu bevorzugen ist. Weiterhin lässt auch nur diese externe Referenzierung eine selektive Anregung von Analyt- bzw. Referenzsignal zu, die ebenfalls notwendig ist um Spektren in einer Qualität zu erhalten, die der Anforderung einer exakten quantitativen Auswertung gerecht wird und es damit auch ermöglicht, Löslichkeiten in einer Vielzahl flüssiger Medien zu bestimmen. Damit ist die Kombination der selektiven Anregung des gelösten Gases (siehe Kapitel 4.3) mit der auf dem Reziprozitätsprinzip basierenden Referenzierungsmethode PULCON [32] (siehe Kapitel 4.1) das Mittel der Wahl. Um dies deutlich zu kennzeichnen, bezeichnen wir diese Methode als SelPULCON, was **SE**lective **P**ulse **L**ength based **CON**centration determination (Selektive Impulslängen basierende Konzentrationsbestimmung) bedeutet [42].

Der besseren Nachvollziehbarkeit halber wird detailliert die Vorgehensweise einer Gaskonzentrationsbestimmung mit dieser Methode beschrieben.

1. Probe/Referenz im NMR-Spektrometer platzieren

Falls Probe/Referenz deuterierte Substanz(en) beinhaltet, kann das Deuteriumsignal zur Feld-Frequenz-Stabilisierung (Lock) benutzt werden

2. Sorgfältiges Shimmen von Probe/Referenz

3. Probenkopf auf die erforderliche Sendefrequenz und eine Impedanz minimaler Leistungsreflexion abstimmen

4. Messen der Einstrahlungsdauer für einen exakten 360° unselektiven Impulsⁿ

5. On-resonante Leistungsbestimmung des selektiven Impulses mit definiertem Flipwinkel, gegebener Impulsform und Einstrahlungsdauer^o, wobei letzteres maßgeblich von der gewünschten Selektivität abhängt (siehe Kapitel 4.3)

6. Messung des 1D ^1H Spektrum mit dem entsprechendem selektiven Impuls

7. Spektrum prozessieren (Kapitel 4.6)

7.1. Apodization mit einer exponentiellen Funktion und angemessenem Linienverbreiterungsfaktor

ⁿ Da die Impulslänge nur vom Medium abhängig ist kann sie mit nahezu jedem beliebigen Signal im Spektrum bestimmt werden, jedoch sollte aus praktischen Gründen die Resonanzfrequenz dieses Signals nicht zu sehr zur Frequenz des eingestrahlten Zusatzfeldes abweichen.

^o Im Gegensatz zu den unselektiven Impulsen erfolgt bei selektiven Impulsen die Einstellung des Flipwinkels über die Leistung des eingestrahlten Zusatzfeldes.

- 7.2. Fourier-Transformation
- 7.3. Phasen- und Basislinienkorrektur (dieser Schritt muss mit höchster Sorgfalt durchgeführt werden, da derartige Korrekturen einen entscheidenden Einfluss auf den späteren Integralwert besitzen [8])
- 7.4. Integration der relevanten Signale
8. Berechnung der Gaskonzentration mittels Gleichung (4.10) bzw. (4.11) und der entsprechenden Referenzdaten (360° Impulslänge; Integralwert).

Ein wesentlicher Aspekt hierbei sind die Datenaufnahme- (mit Ausnahme der entsprechenden Resonanzfrequenz und der individuell bestimmten Impulslänge bzw. -leistung) und Prozessierungsparameter von Probe und Referenz, die weitestgehend gleich sein sollten.

4.5 Relaxationseinflüsse

Der Einfluss der Relaxationsvorgänge auf die Magnetisierung von Referenzverbindung bzw. Analyt und somit auf die jeweilige Signalintensität muss, um Fehleinschätzungen zu vermeiden, bei jeder Form der quantitativen NMR-Spektroskopie berücksichtigt werden. Hier sei zunächst die Spin-Gitter-Relaxation T_1 zu nennen. Wie bereits im Kapitel 2.1.3 beschrieben, bringt dieser Vorgang das Spinsystem wieder in das thermische Gleichgewicht, wobei T_1 der für eine bestimmte Kernsorte in einem definierten System jeweiligen Relaxationszeitkonstante entspricht. Da diese für Analyt und Referenz unterschiedlich sein kann, könnte ein Nichtbeachten die berechneten Konzentrationswerte verfälschen. Für Quantifizierungsexperimente bedeutet dies, dass man dem jeweiligen System vor dem nächsten Anregungsimpuls genügend Zeit geben muss, um wieder das thermische Gleichgewicht zu erreichen. Diese Zeitspanne ist der sogenannte „relaxations delay“ $D1$. In der Praxis wird der Wert für $D1$ i. d. R. so gesetzt, dass die Erholungsphase des Systems das Fünffache der Relaxationszeitkonstante entspricht ($D1=5T_1$), was bedeutet, dass ca. 99% des Systems sich wieder im thermischen Gleichgewicht befindet. Die T_1 -Zeit lässt sich experimentell bestimmen, z. B. mit dem *Inversion-Recovery-Experiment* (Bild 4.11).

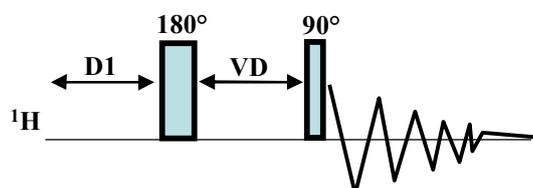


Bild 4.11: Schematische Darstellung der Impulsfolge zur Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 nach der Inversion-Recovery-Methode (Pulsprg. $t1ir$) [38]. $D1$ ist hierbei eine ausreichend gewählte Erholungsphase für das Spinsystem und VD eine variable Zeitliste mit inkrementierten Zeitangaben.

Aus dem gleichen Grund, warum eine Quantifizierung des Analyten (z. B. H_2) im Lösemittel mit unselektiven Impulsen nicht möglich ist (zu schlechte Spektrenqualität aufgrund zu starker Lösemittelsignale, siehe Kapitel 4.3), ist mit der in Bild 4.11 dargestellten Impulsfolge ebenso die Spin-Gitter-Relaxationszeitkonstante nicht zu bestimmen. Doch lässt sich das Inversion-Recovery-Experiment gleichermaßen mit selektiven Impulsen durchführen (Bild 4.12).

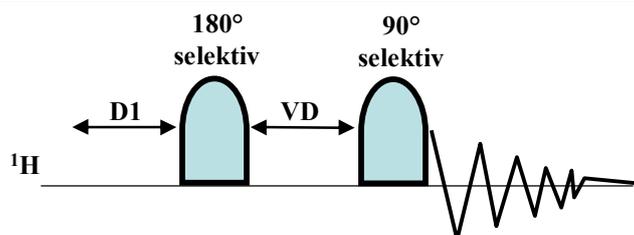


Bild 4.12: Impulsfolge des Inversion-Recovery-Experiments mit selektiven Impulsen (Pulsprg. *t1ir_sel*). In der Zeit $D1$ kehrt das System wieder in das thermische Gleichgewicht zurück, VD ist eine variable Zeitliste mit inkrementierenden Zeitangaben zur Bestimmung der Relaxationszeitkonstante.

Die Selektivität des eingestrahnten Impulses wird, wie in Kapitel 4.3 beschrieben, über eine angemessene längere Einstrahlungszeit eingestellt. Während dieser Zeit finden zwar auch Spin-Spin-Relaxationsprozesse statt, doch ist dieser Beitrag bei allen Spektren des Experiments konstant, da sich die Impulslänge nicht ändert. Mögliche Spin-Spin-Relaxationen haben somit keinen Einfluss auf das Ergebnis, was sich auch beispielhaft anhand des Systems Maleinsäurelösung in $DMSO-d_6$ zeigt, wobei es für den ermittelten T_1 -Wert unerheblich war, ob selektive oder unselektive Impulse verwendet wurden. Für die Berechnung der Spin-Gitter-Relaxationszeit wird die Differentialgleichung nach Bloch zugrunde gelegt, die die zeitliche Entwicklung der longitudinalen Magnetisierung beschreibt (2.5). Die spezielle Lösung dieser Gleichung lautet

$$M_z(t) = M_0 \left(1 - 2B e^{-\frac{t}{T_1}} \right)^p. \quad (4.14)$$

Dabei entspricht $M_z(t)$ der makroskopischen Magnetisierung in z -Richtung zum Zeitpunkt t , M_0 der makroskopischen Magnetisierung im thermischen Gleichgewicht, und B ist ein Faktor, der eine Abweichung des ersten 180° -Impulses von einem exakten 180° -Impuls berücksichtigt. Das Fitten dieser Gleichung mit den erhaltenen Signalintensitäten führt zur gewünschten Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 . Die Tabelle 4.2 enthält eine Liste der für diese Arbeit relevanten T_1 -Relaxationszeiten. Diese wurden bestimmt oder aus der Literatur entnommen. In Übereinstimmung mit der Publikation von Turro *et al.* [43] hat der Deuterierungsgrad des Lösemittels keinen signifikanten Einfluss auf die Kernrelaxation des gelösten Wasserstoffmoleküls. Turro *et al.* konnten dies am T_1 -Wert von Wasserstoff in Benzol- d_6 und Benzol- h_6 zeigen. Bestätigt wird dies mit den gemessenen Spin-Gitter-Relaxationszeiten von Wasserstoff in Propan-2-ol- h_8 bzw. Ethanol- h_6 , die identisch sind mit den Werten von Aroulanda *et al.* in Propan-2-ol- d_8 bzw. Ethanol- d_6 [44]. Dies lässt auf die Dominanz eines intramolekularen Relaxationsmechanismus schließen [43].

^p Rein phänomenologisch ist die makroskopische Magnetisierung M gegen die Signalintensität I substituierbar.

Tabelle 4.2: Longitudinale Relaxationszeitkonstanten von Maleinsäure und Wasserstoff in diversen Lösemitteln.

Lösung	$\frac{T_1}{s}$	Referenz
Maleinsäure in D ₂ O	4,9 (1♦) ^{*, ♀}	diese Arbeit
Maleinsäure in DMSO- <i>d</i> ₆	2,4 (2♦) ^{*, ♀} 2,4 (2♦) ^{*, §}	diese Arbeit
Wasserstoff in Methanol- <i>d</i> ₄	1,7 [†]	[44]
Wasserstoff in Benzol- <i>h</i> ₆	1,4 (1‡)	[43]
Wasserstoff in Benzol- <i>d</i> ₆	1,4 (1‡)	[43]
Wasserstoff in Toluol- <i>d</i> ₈	1,3 (1‡)	[43]
Wasserstoff in Dichlormethan- <i>h</i> ₂	1,6 (1♦) ^{*, §}	diese Arbeit
Wasserstoff in 2,2,2-Trifluorethanol- <i>h</i> ₃	1,4 ^{*, §}	diese Arbeit
Wasserstoff in 1,2-Dichlorethan- <i>h</i> ₄	1,9 ^{*, §}	diese Arbeit
Wasserstoff in Propan-2-ol- <i>h</i> ₈	0,7 ^{*, §}	diese Arbeit
Wasserstoff in Propan-2-ol- <i>d</i> ₈	0,7 [†]	[44]
Wasserstoff in Ethanol- <i>h</i> ₆	1,1 ^{*, §}	diese Arbeit
Wasserstoff in Ethanol- <i>d</i> ₆	1,0 [†]	[44]

* Bei einer magnetischen Flussdichte von 9,4 T (400 MHz) und einer Temperatur von 298 K

† Bei einer magnetischen Flussdichte von 4,7 T (200 MHz) und einer Temperatur von 298 K

‡ Bei einer magnetischen Flussdichte von 11,7 T (500 MHz) und einer Temperatur von 300 K

§ Bestimmung mittels Inversion-Recovery Experiment mit selektiven Impulsen (Bild 4.12)

♀ Bestimmung mittels Inversion-Recovery Experiment mit unselektiven Impulsen (Bild 4.11)

♦ Die Fehler beziehen sich immer auf die letzte Ziffer und ergaben sich beim Fitten der Modellfunktion

Ein weiterer wichtiger Relaxationsmechanismus, der bei quantitativer NMR-Spektroskopie mitunter beachtet werden muss und auch schon genannt wurde, ist die Spin-Spin-Relaxation (Kapitel 2.1.3). Dieser Vorgang ist mit einem Verlust der transversalen Magnetisierung verbunden und findet seine Hauptursache in der Inhomogenität des statischen Magnetfeldes B_0 . Da das selektive Anregen von Kernen über eine längere Einstrahlungszeit, wie in Kapitel 4.3 beschrieben, realisiert wird, hat dies folglich die Konsequenz, dass mit zunehmender Impulslänge infolge der parallel dazu stattfindenden Relaxationsprozesse deren Signalintensität abnimmt. Bild 4.13 zeigt dies am Beispiel einer Maleinsäurelösung in DMSO-*d*₆.

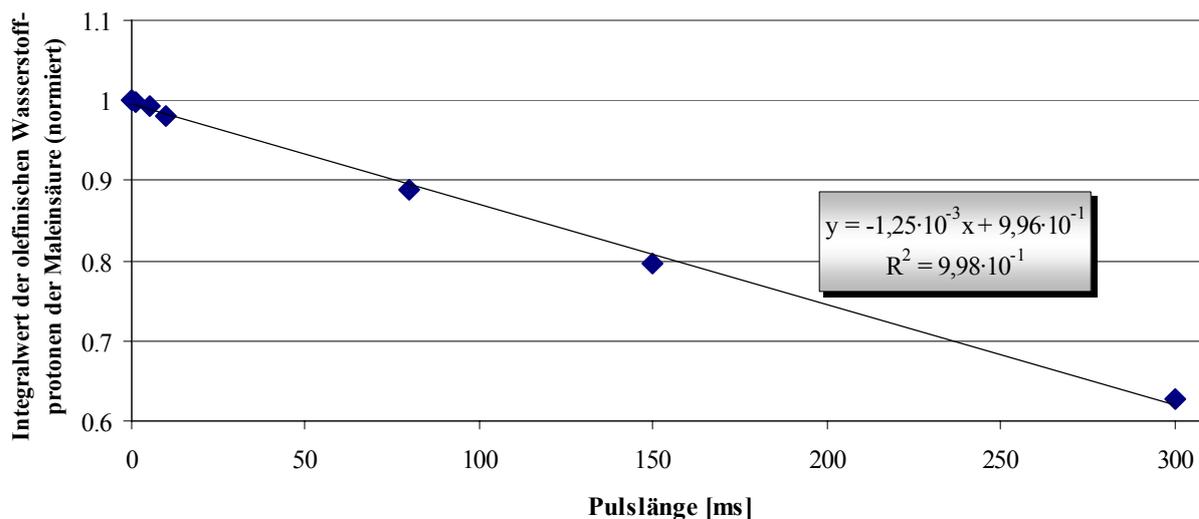


Bild 4.13: Auftragung der Integralwerte (normiert auf den höchsten Integralwert bei kürzester Einstrahlungszeit von 103 μ s) nach selektiver Anregung der olefinischen Protonen der in DMSO- d_6 gelösten Maleinsäure (Bild 4.8) gegen die Impulslänge. Die Leistung des selektiven Impulses (gaussian shape mit 1024 Punkte und 1% Truncation) wurde so gewählt, dass dieser einen Flipwinkel von 90° besitzt.

Aufgetragen sind hier die Integralwerte (normiert auf den Wert mit kürzester Einstrahlungszeit „0,103 ms“) der olefinischen Protonen der Maleinsäure (wobei jeweils nur ca. 60% des Signals integriert wurden, siehe Kapitel 4.6) gegen die Einstrahlungszeit des für diese Protonen selektiven Impulses (siehe auch Bild 4.8). Es zeigt sich eine negative lineare Korrelation, wobei sich in diesem speziellen Fall und im dargestellten Bereich die Signalintensität mit jeder ms längerer Einstrahlungszeit um ca. 0,13 % verringert. Würde man die Impulslänge kontinuierlich verlängern, würde das Signal ab einer bestimmten Zeit auch vollständig verschwinden.

Sowohl die T_2 - als auch die T_2^* -Zeit lässt sich, wie die T_1 -Zeit, experimentell bestimmen. Dabei kann man die T_2 -Zeit mit einem sogenannten *Spin-Echo-Experiment* ermitteln. Von derartigen Experimenten existieren unterschiedliche Varianten. Bild 4.14 zeigt hierzu schematisch die Impulsfolge der Variante nach Carr-Purcell-Meiboom-Gill.

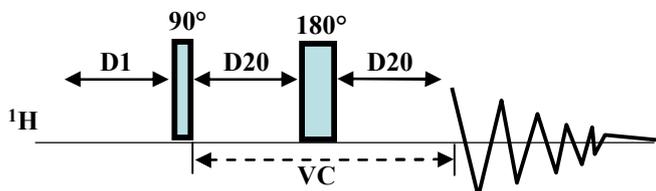


Bild 4.14: Impulsfolge des Spin-Echo-Experiments nach Carr-Purcell-Meiboom-Gill (Pulsprg. cpmg) [38]. $D1$ ist eine Zeitkonstante zur Wiederherstellung des thermischen Gleichgewichts, $D20$ ist eine Zeitkonstante, VC ist eine variable Liste mit Schleifenkonstanten, über deren Werte die Sequenz $D20$ - 180° Impuls- $D20$ repetiert wird.

Vor jeder neuen Anregung der Kerne muss dem System genügend Zeit gegeben werden, um wieder das thermische Gleichgewicht zu erreichen (D1). Der 90° -Impuls erzeugt die transversale Magnetisierung und der 180° Impuls dient zur Refokussierung des Teils der magnetischen Kernspinvektoren, die infolge der Inhomogenität des statischen Magnetfeldes nicht mehr in Phase präzedieren. Durch deren Refokussierung „baut“ sich das Signal wieder auf, es zeigt sich ein Echo, das abermals aufgrund der Magnetfeldinhomogenität auch wieder verschwindet. Wiederholt man die Sequenz D20- 180° -Impuls-D20 mehrere Male, so bilden sich laufend neue Echos, die aber fortschreitend an Intensität verlieren, bis eine Refokussierung nicht mehr möglich ist. Anhand des Signalverlustes von Echo zu Echo lässt sich die reale Spin-Spin-Relaxationszeitkonstante für das gegebene System ermitteln, da dieser Teil sich nicht refokussieren lässt. Die Berechnung der T_2 -Zeit erfolgt jetzt über die zeitliche Entwicklung der Quermagnetisierung M_y , zur Vereinfachung im rotierenden Koordinatensystem, entsprechend der Differentialgleichung nach Bloch (2.6) deren spezielle Lösung lautet

$$M_y(t) = M_0 e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (4.15)$$

Ein Fitten der experimentell ermittelten Integralwerte mit dieser Gleichung führt zur Relaxationszeit T_2 . Verzichtet man bei dem Spin-Echo-Experiment auf den refokussierenden Impuls, lässt sich so die effektive Spin-Spin-Relaxation experimentell ermitteln. Bild 4.15 zeigt das entsprechende für diese Arbeit modifizierte Impulsschema des so durchgeführten Experiments unter Verwendung von selektiven Impulsen, die in diesem Fall, aus dem gleichen Grund wie bei der experimentellen Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxationzeit, hier anwendbar sind.

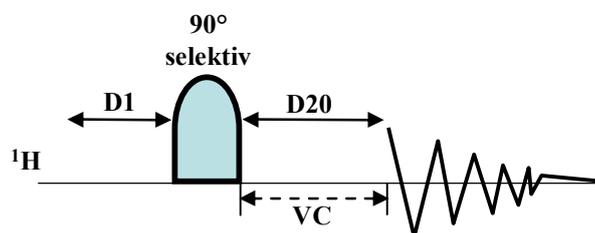


Bild 4.15: Impulsfolge zur Bestimmung der effektiven Spin-Spin-Relaxation mit selektiven Impulsen (Pulsprog. selcpmgwp180, evtl. auch mit unselektiven Impulsen durchführbar). D1 ist eine Zeitkonstante zur Wiederherstellung des thermischen Gleichgewichts, D20 ist eine Zeitkonstante, VC ist eine variable Liste mit Schleifenkonstanten, über deren Werte D20 repetiert wird.

Die Berechnung erfolgt gleichfalls über Fitten der Signalintensitäten mit Gleichung (4.15). Alternativ und recht simpel lässt sich die T_2^* -Zeit auch direkt aus dem Signal über die Beziehung

$$\text{FWHM} = \frac{1}{\pi T_2^*} \quad (4.16)$$

^q Auch hier lässt sich rein phänomenologisch die makroskopische Magnetisierung M gegen die Signalintensität I substituieren.

approximieren. Dies setzt aber voraus, dass sich das Signal über eine Lorentz-Funktion beschreiben lässt, was, je nach Spektrenqualität, nicht immer gewährleistet ist. Während dieser Arbeit wurde sowohl die reale als auch die effektive Spin-Spin-Relaxationszeit experimentell am System Maleinsäure in DMSO- d_6 (wie oben beschrieben) bestimmt. Als T_2 -Zeit ergab sich ein Wert von 2,0 s. Die Bestimmung der T_2^* -Zeit führt unter Anwendung von selektiven Impulsen zu einem Wert von 0,48 s und mit entsprechenden unselektiven Impulsen zu 0,43 s. Eine Approximation nach Gleichung (4.16) führt zum Wert 0,44 s und entspricht damit dem experimentell ermittelten. Legt man jedoch die Integralwerte, die aus dem Experiment mit zunehmender Einstrahlungsdauer der selektiven Impulse resultieren (Bild 4.8 bzw. Bild 4.13) zum Fitten mit der Funktion (4.15) zugrunde, wobei die Zeitkomponente 60% der Einstrahlungszeit entspricht, dann führt dies ebenfalls zu einer T_2^* -Zeit von 0,4 s. Dies bestätigt, dass bei Anwendung von sogenannten „gaussian pulses“ bereits während der zweiten Hälfte dieses Impulses die Phasenkohärenz aufgrund von Spin-Spin-Relaxationsprozessen zum Teil verloren geht [40]. Emsley und Bodenhausen beschreiben in ihrer Veröffentlichung einen sogenannten „selbst-refokussierenden“ Effekt bei Anwendung eines 270° „gaussian pulses“ [45]. Dieser soll dazu führen, dass auch die Magnetisierung off-resonanter Signale mit geringer Frequenzdifferenz nach vollständiger Einstrahlungsdauer sich mitunter wieder in der Ausgangslage befindet. Aus dieser Sicht sind 270° „gaussian pulses“ im Vergleich zu ihren 90° Vertretern bei gleicher Einstrahlungsdauer zum Teil selektiver. Unter diesem Aspekt wäre es somit möglich bei Verwendung eines 270° statt eines 90° „gaussian pulses“ die nötige Impulslänge, bei gleichbleibender Selektivität, zu reduzieren. Abschließend sei aber noch gesagt, dass die mit Gleichung (4.16) approximierten T_2^* -Zeiten bei den Referenzsubstanzen zwischen 0,4 s und 0,5 s und bei den zu quantifizierenden Proben im Bereich von ca. 0,3 s bis ca. 0,6 s liegen. Die T_2^* -Zeiten befinden sich damit etwa alle in gleicher Größenordnung, ein „optimales Shimmen“ jeweils vorausgesetzt.

Als Fazit lässt sich aus diesen Ergebnissen schließen, dass die Modifikation des Inversion-Recovery-Experiments durch Verwendung selektiver Impulse auch eine T_1 -Zeit Bestimmung des schwachen Analyten ermöglicht. Darüberhinaus ist eine Korrelation von getrennt aufgenommenen Spektren mit selektiven Impulsen mit gleicher Impulslänge möglich, wenn die Bedingung der Magnetfeldhomogenität gleich ist, so dass Relaxationseinflüsse sich nahezu kompensieren.

4.6 Prozessieren der Spektren

In den vorangegangenen Kapiteln konnte gezeigt werden, wie man vom gelösten gasförmigen Analyten ein auszuwertendes Signal bekommt. Um repräsentative und aussagekräftige Werte inklusive der statistischen Parameter zu erhalten, ist der nächste wichtige Schritt ein richtiges und optimales Prozessieren der Rohdaten. Durch das selektive Anregen wurde ein FID aufgezeichnet, aus dem man über eine Fourier-Transformation ein integrierbares Signal erhält. Es sei darauf hingewiesen, dass dabei eine ideale Linienform des Signals, die einer Lorentz-Kurve entsprechen sollte, einen erheblich positiven Einfluss auf die Auswertung hat. So empfiehlt es sich vor der eigentlichen Fourier-Transformation zunächst ein sogenanntes „zero-filling“ durchzuführen. Darunter versteht man das Anfügen von Nullen am Ende eines digitalisierten FIDs. Diese angefügten Nullen bringen keine zusätzliche Informationen mit sich, sondern dienen nur einer kosmetischen Interpolation zwischen den eigentlichen

Datenpunkten, was eine Verbesserung der digitalen Auflösung und damit auch der Linienform mit sich bringt, da ein definiertes Signal nun durch eine größere Anzahl von Punkten dargestellt wird. Dies hat aber auch einen direkten Einfluß auf den resultierenden Integralwert, denn dieser ergibt sich numerisch aus der Summe der Intensitäten der einzelnen Datenpunkte, die zum Signal beitragen [46]. In dieser Arbeit wurde die Anzahl der Datenpunkt mittels „zero-filling“ verdoppelt (von 16K auf 32K). Hierbei sei noch einmal darauf hingewiesen, dass Referenz- und Analyspektrum auf identische Weise prozessiert werden, da andernfalls die Gefahr besteht, dass die ermittelte Konzentration, infolge unterschiedlicher Datenbehandlung, fehlerhaft sein kann.

Als nächstes empfiehlt sich eine Apodization des erhaltenen FIDs mit einer e-Funktion mit geeignetem Linien- oder Signalverbreiterungsfaktor LB. Dies verschlechtert zwar die Auflösung, da es aber hier rein um eine quantitative Auswertung geht, sind Kopplungsinformationen irrelevant. Die Multiplikation des FID mit einer e-Funktion mit geeignetem Signalverbreiterungsfaktor ($LB > 0$) führt meistens dazu, dass sich das Signal mehr einer Lorentz-Kurve annähert, was sich im folgendem noch als vorteilhaft erweisen wird. Essentiell bei solch einer mathematischen Operation ist jedoch, dass der erste Datenpunkt in der Zeitdomäne (also der erste detektierte Wert während der Akquisition, der die maximale makroskopische Magnetisierung darstellt) nicht verändert wird, denn dieser Punkt entspricht im Prinzip der Fläche des resultierenden Signals in der Frequenzdomäne. Eine Manipulation dieses Punktes würde sonst das gesamte Integral verfälschen. Aber in der gängigen Software zur Bearbeitung und Darstellung von NMR-Spektren sind die implementierten Algorithmen, die eine numerische Multiplikation des digitalisierten FIDs mit einer e-Funktion vollziehen, i. d. R. so konzipiert, dass der erste Datenpunkt unberührt bleibt. In der vorliegenden Arbeit wurde stets eine Apodization des FIDs mit einer e-Funktion ($LB = 1$ Hz) durchgeführt.

Nach Bearbeitung der Rohdaten erfolgt die eigentliche Fourier-Transformation mit einer anschließenden sorgfältigen Phasen- und Basislinienkorrektur (soweit diese erforderlich sind). Schließlich folgt die eigentliche Auswertung, d. h. die Informationsextraktion aus dem Spektrum, was bei einer quantitativen Analyse die sorgfältige Signalintegration bedeutet. Durch die vorangegangene selektive Anregung ist jetzt eine sinnvolle Integration überhaupt erst möglich. Doch gibt es auch Möglichkeiten, die in schwachen Signalen^r enthaltenen Informationen für quantitative Berechnungen optimal zu nutzen. Stellt man sich das Signal als eine manifestierte Information an einer definierten Stelle im Spektrum vor, die das ständig vorhandene Rauschen überlagert, wie im Bild 4.16 dargestellt wird, so ist das Signal-Rauschen-Verhältnis (S/N) ein Maß für den Informationsgehalt des Signals.

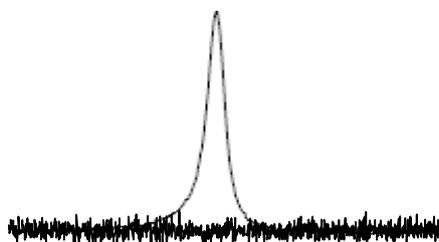


Bild 4.16: Hypothetisches NMR-Signal an einer beliebigen Stelle im Spektrum, welches das Rauschen überlagert.

^r Vor allem im Falle von Wasserstoff ist die Löslichkeit in Flüssigkeiten sehr gering.

Umso größer der Wert, umso größer der Informationsgehalt relativ zum Rauschen. Teilt man jetzt gedanklich dieses Signal in viele kleine vertikale Streifen auf und berechnet für jeden dieser Streifen das S/N, so erhält man für das Signal eine Informationsdichteverteilung. Diese Verteilung hat ihr Maximum (S/N_{\max}) am Scheitelpunkt des Signals, bewegt man sich zu den Signalfanken, wird dieser S/N-Wert immer weiter abnehmen. Ab einem bestimmten Punkt ist S/N dann zwar noch größer 1, aber es wird kein wesentlicher Beitrag mehr zur Gesamtinformation geliefert, und das enthaltene Rauschen würde nur die Unsicherheit der Signalinformation vergrößern. Rischel hat in diesem Zusammenhang das S/N eines Signals als eine Funktion der Integrationsgrenzen betrachtet und entsprechende Berechnungen durchgeführt [47]. Wesentlich hierbei ist die Signalform, die symmetrisch sein muss. Für ein Signal, welches einer Lorentz-Kurve entspricht, konnte Rischel berechnen, dass der Integrationsbereich mit dem effektivsten Informationsgehalt dann resultiert, wenn man die Integrationsgrenzen bei $\pm 1,392\beta$ setzt (mit β als FWHM), was einer Integrationsfläche von ca. 60,3% der gesamten Signalfäche entspricht. Im Klartext bedeutet dies, dass durch geschicktes Setzen der Integrationslimits sich die Präzision eines Signalintegralwertes deutlich erhöhen lässt, was sich vor allem bei schwachen Signalen, wie z. B. denen von gelöstem Wasserstoff, als deutlicher Vorteil erweist. Hier sei aber nochmals darauf hingewiesen, dass eine derartige partielle Integration ein symmetrisches Signal voraussetzt. Für die folgende Konzentrationsberechnung muss dann der so erhaltene Integralwert mit dem eines Standards korreliert werden, welcher natürlich auf die gleiche Weise integriert wurde. Bei allen in dieser Arbeit angegebenen Integralwerten wird die Art der Integration im Text angegeben und die Integration erfolgte grundsätzlich ohne Manipulation der Anfangssteigung (BIAS) bzw. Endsteigung (SLOPE).

4.7 Unsicherheitsbetrachtung

Entsprechend der ISO/IEC 17025:2005 [48] müssen Analyseergebnisse mit einer Messunsicherheit angegeben werden. Im Folgenden wird nun eine vollständige Fehlerbetrachtung der in diesem Kapitel vorgestellten Methode auf Grundlage der ENV 13005:1999 [49] sowie der EURACHEM/CITAC [50] durchgeführt.

Der Analysenwert y einer Methode, stellt eine Funktion der Eingangsgrößen x_i dar ($y(x_i)$). Da die Eingangsgrößen selber mit einer Unsicherheit behaftet sein können, ergibt sich die kombinierte Unsicherheit des Analysewertes $u_c(y)$ aus den Einzelunsicherheiten der Eingangsgrößen $u(x_i)$. Die so ermittelte Messunsicherheit von y lässt sich dann als erweiterte Messunsicherheit U über den Erweiterungsfaktor k mit einem betrachteten Grad des Vertrauens p angeben.

Nach ENV 13005:1999 lassen sich Standardunsicherheiten einer Messgröße x_i , je nach Art und Weise wie sie ermittelt wurden, in zwei Typen einteilen. Die Standardunsicherheit die nach Typ A berechnet wird, ergibt sich rechnerisch aus einer Messserie mit n unabhängigen normalverteilten Werten, deren bester Schätzwert für den wahren Wert dem arithmetischen Mittelwert \bar{x}_i entspricht. Die Unsicherheit dieses Wertes $s(\bar{x}_i)$ errechnet sich dann gemäß der Gleichung

$$s(\bar{x}_i) = u(x_i) = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (x_{i,k} - \bar{x}_i)^2}{n(n-1)}}. \quad (4.17)$$

Die Standardunsicherheit nach Typ B folgt einer rein empirischen Beurteilung des Messfehlers, die sich auf alle verfügbaren Informationen gründet. Zu den Unsicherheiten von Typ B gehören z. B. Herstellerangaben oder Daten aus Zertifikaten. Gemäß [50] sollte jede Unsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor $k(p)$ multipliziert werden, was schließlich zur erweiterten Unsicherheit

$$U = k(p) \cdot u(x_i) \quad (4.18)$$

führt. Diese deckt dann ein Intervall ab, von dem erwartet werden kann, dass mit dem Wahrscheinlichkeitsgrad p die Werte dort enthalten sind. Die Wahl von k ist dabei sowohl abhängig vom Grad des Vertrauens als auch vom Umfang der Messserie. Bei einer großen Anzahl an Messwerten können die Erweiterungsfaktoren basierend auf einer Normalverteilung von $k=2$ oder $k=3$ als Schätzwerte für ein Konfidenzniveau von $p=95\%$ bzw. $p=99\%$ angenommen werden. Bei einer geringeren Anzahl an Werten muss die t -Verteilung der Normalverteilung vorgezogen werden. Der Erweiterungsfaktor k kann dann in Abhängigkeit vom Freiheitsgrad ν , wobei gilt

$$\nu = n - 1, \quad (4.19)$$

und dem entsprechenden Grad des Vertrauens p aus einer Tabelle (z. B. [49] Tabelle G.2) entnommen werden.

Die kombinierte Standardunsicherheit $u_c(y)$ des Analysenwertes $y(x_i)$ berechnet sich unter Einbeziehung aller Unsicherheiten der Eingangsgrößen, wobei diese selber bereits korreliert sein können ($u(x_i) := u_c(x_i)$), nach der Gleichung

$$u_c(y_i) = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left[\frac{\partial f(\bar{x}_i)}{\partial x_i} u(x_i) \right]^2 + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{\partial f(\bar{x}_i)}{\partial x_i} \frac{\partial f(\bar{x}_j)}{\partial x_j} \text{cov}(x_i, x_j)} \quad (4.20)$$

die auch als generalisiertes Fehlerfortpflanzungsgesetz bezeichnet wird [49]. Im Falle von unkorrelierten Eingangsgrößen ist die Kovarianz (cov) Null und der rechte Term in Gleichung (4.20) entfällt. Damit vereinfacht sich die Berechnung der kombinierten Unsicherheit auf die positive Quadratwurzel der Quadratsumme aller Unsicherheitsbeiträge. Die Produkte aus den Funktionswerten der partiellen Ableitungen^s und den zugehörigen Unsicherheiten bilden dabei die einzelnen Unsicherheitsbeiträge. Der jeweilige Unsicherheitsbeitrag lässt sich demnach auch wie folgt darstellen

^s Der Funktionswert der partiellen Ableitung wird dabei häufig auch als Empfindlichkeitskoeffizient bezeichnet, da er beschreibt, wie der Ausgangsschätzwert y bei Veränderung des Wertes für den Eingangsschätzwert x_i variiert [49].

$$w_i = \begin{cases} \frac{\partial f(\bar{x}_i)}{\partial x_i} u(x_i) \\ \frac{\partial f(\bar{x}_i)}{\partial x_i} u_c(x_i) \end{cases} \quad (4.21)$$

Wie (4.21) nochmals zeigt, kann es sich bei der Unsicherheit einer Eingangsgröße bereits um eine kombinierte Unsicherheit handeln. Unter Berücksichtigung von (4.21) lässt sich (4.20) verkürzt als

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N w_i^2 + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{\partial f(\bar{x}_i)}{\partial x_i} \frac{\partial f(\bar{x}_j)}{\partial x_j} \text{cov}(x_i, x_j)} \quad (4.22)$$

angegeben. Die so berechnete Unsicherheit lässt sich wieder mit dem Faktor $k(p)$ als erweiterte Unsicherheit darstellen. Im Gegensatz zu den un kombinierten Unsicherheiten wird jedoch die Verteilung einer Variablen, die aus mehreren Varianzkomponenten besteht ($u_c(y)$), im Allgemeinen nicht über die t -Verteilung beschrieben. Aber es lässt sich deren Verteilung näherungsweise mit Hilfe der t -Verteilung ermitteln, wenn man einen effektiven Freiheitsgrad ν_{eff} verwendet. Dieser effektive Freiheitsgrad lässt sich mit der Welch-Satterthwaite-Formel berechnen

$$\nu_{\text{eff}} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{w_i^4}{\nu_i}} \quad (4.23)$$

Der vollständige Prozess der Messunsicherheitsabschätzung in der chemischen Analytik lässt sich laut [50] in vier Stufen einteilen:

1. Spezifikation der Messgrößen
2. Identifizierung der Unsicherheitsquellen
3. Quantifizierung der Unsicherheitskomponenten
4. Berechnung der Gesamtunsicherheit sowie der erweiterten Unsicherheit

Die Spezifikation der Messgröße erfolgte bereits im Kapitel 4.1 (Gleichung (4.10) bzw. (4.11)) bzw. für die Eingangsgröße c_R in Kapitel 4.2 (Gleichung (4.12)). Für die Identifizierung der Unsicherheitsquellen ist ein sogenanntes Ishikawa-Diagramm sehr hilfreich. Wie man ein solches Diagramm für eine analytische Methode aufstellt wird u. a. in der Publikation von Ellison und Barwick [51] beschrieben. Das entsprechende Diagramm für die hier vorgestellte Methode zeigt Bild 4.17. Basierend auf diesem Diagramm folgt nun in den Kapiteln 4.7.1 bis 4.7.4 die Quantifizierung der einzelnen Unsicherheitskomponenten und im Kapitel 4.7.5 schließlich die Berechnung und Diskussion der Gesamtunsicherheit der Methode.

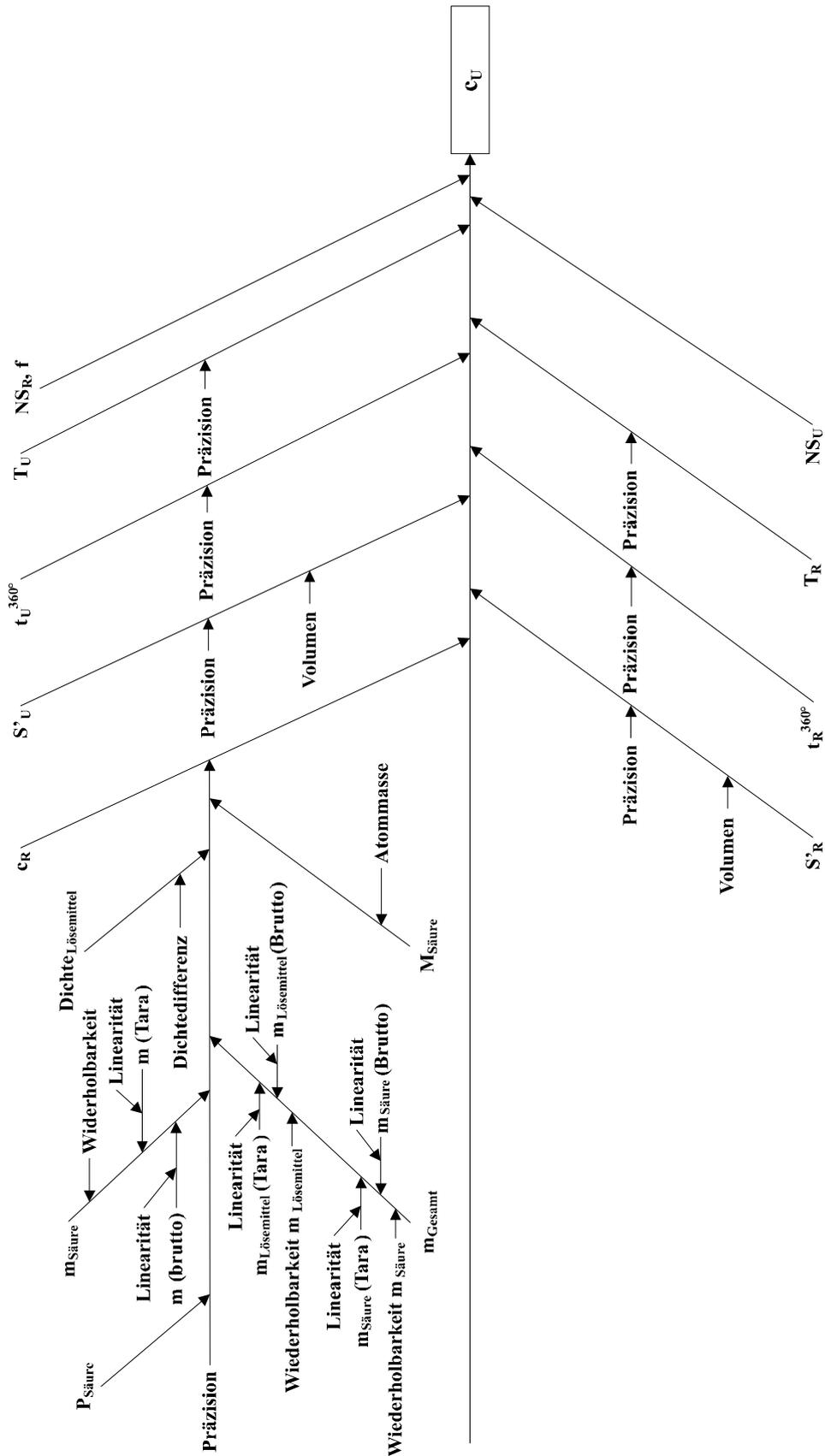


Bild 4.17: Ursachen-Wirkungs-Diagramm (Ishikawa-Diagramm) [51] für die hier vorgestellte Methode Sel-PULCON. Dabei kennzeichnet der Index U die Analysenprobe und der Index R die Referenzprobe (im konkreten Fall entspricht „Säure“ der Maleinsäure).

4.7.1 Unsicherheitsbeitrag der Referenzlösung

Die Referenzkonzentration ergibt sich nicht direkt, sondern wird mit Hilfe der Gleichung (4.12) berechnet. Damit stellt die Unsicherheit der Konzentration selber eine kombinierte Unsicherheit dar $u_c(c_R)$. Dies zeigt sich auch anhand des Ishikawa-Diagramms in Bild 4.17, wobei die Präzision der Referenzkonzentration ein Sub-Diagramm darstellt. Entsprechend diesem Diagramm existieren für die Referenzkonzentration fünf Unsicherheitsbeiträge:

$w_{m_{\text{Säure}}}$: Unsicherheitsbeitrag der eingewogenen Maleinsäure
$w_{m_{\text{Gesamt}}}$: Unsicherheitsbeitrag der Gesamtmasse
$w_{M_{\text{Säure}}}$: Unsicherheitsbeitrag der Molmasse der Maleinsäure
$w_{\rho_{\text{Lösungsmittel}}}$: Unsicherheitsbeitrag der Dichte
$w_{P_{\text{Säure}}}$: Unsicherheitsbeitrag der Reinheit der Maleinsäure

Die Unsicherheit einer Einwaage setzt sich zusammen aus der Unsicherheit der Wiederholbarkeit $u_{\text{Wiederholbarkeit}}(m_i)$ und der Nichtlinearität $u_{\text{Nichtlinearität}}(m_i)$. Beide lassen sich aus den Herstellerangaben der Waage entnehmen (Typ B Bestimmung). Dabei wird die Linearitätsabweichung allgemein als maximale Abweichung Δm vom wahren Wert angegeben. Nimmt man eine gleichmäßige Verteilung (Rechteckverteilung) an, lässt sich die Unsicherheit der Nichtlinearität nach der Gleichung

$$u_{\text{Nichtlinearität}}(m) = \frac{\Delta m}{\sqrt{3}} \quad (4.24)$$

berechnen. Da der gesamte Wägevorgang im Grunde aus zwei voneinander unabhängigen Wägevorgängen besteht (Brutto- und Taraeinwaage) muss somit die Nichtlinearität zweimal berücksichtigt werden. Die kombinierte Unsicherheit der Einwaage von Komponente i berechnet sich demnach mittels der Gleichung

$$u_c(m_i) = \sqrt{u_{\text{Wiederholbarkeit}}^2 + 2 \left(\frac{\Delta m}{\sqrt{3}} \right)^2} \quad (4.25)$$

Die Gesamtmasse ergibt sich additiv aus den Einzelmassen. Deren Unsicherheit errechnet sich demzufolge nach

$$u_c(m_{\text{Gesamt}}) = \sqrt{\sum_{i=1}^m u_c^2(m_i)} \quad (4.26)$$

über alle Komponenten m . Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Waage war die Mettler AT 261 Delta Range. Tabelle 4.3 zeigt die spezifizierten Daten des Herstellers wie sie für die Typ B Berechnung der Einwaageunsicherheit verwendet wurden.

Tabelle 4.3: Spezifizierte Daten aus den Herstellerangaben und die daraus berechneten Einwaagenunsicherheiten nach Typ B.

Mettler AT 261 Delta Range	
Ablesegenauigkeit	0,01 mg
u Wiederholbarkeit	bis 50 g: 0,015mg
	Volllast (60 mg): 0,04 mg
Δm	innerhalb 10 g: 0,03 mg
	>10 g: 0,08 mg
$u_c(m_{\text{Maleinsäure}})^{\ddagger}$	0,03 mg
$u_c(m_{\text{Gesamt Maleinsäure+D}_2\text{O}})^{\dagger}$	0,08 mg
$u_c(m_{\text{Gesamt Maleinsäure + DMSO-d}_6})^{\dagger}$	0,07 mg

[†] Berechnet mit Gleichung (4.26)

[‡] Berechnet mit Gleichung (4.25)

Der Unsicherheitsbeitrag aus eingewogener Maleinsäure und Gesamtmasse ergibt sich gemäß Gleichung (4.21) aus dem Produkt des Funktionswertes der partiellen Ableitung von Gleichung (4.12) nach $m_{\text{Säure}}$ bzw. m_{Gesamt} und der zugehörigen Unsicherheit entsprechend der Tabelle 4.3.

Der nächste Beitrag, der einen Einfluss auf die Unsicherheit der Referenzkonzentration hat, ist der Fehler der für die Berechnung der molaren Masse der Maleinsäure verwendeten Molmassen. Dieser Beitrag zum Gesamtfehler lässt sich nach Typ B ermitteln und entspricht, aufgrund der additiven Zusammensetzung, der Quadratwurzel aus der Quadratsumme der einzelnen Atommassenunsicherheiten. Die Molmassenunsicherheit der eingesetzten Maleinsäure mit der Summenformel $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ berechnet sich demnach zu

$$u(M_{\text{Maleinsäure}}) = \sqrt{\sum_{j=1}^3 (4 \cdot u^2(j))} \quad \text{mit } j = \begin{cases} 1 \mapsto \text{Wasserstoff} \\ 2 \mapsto \text{Kohlenstoff} \\ 3 \mapsto \text{Sauerstoff} \end{cases} \quad (4.27)$$

Die IUPAC veröffentlicht in der Zeitschrift „Pure and Applied Chemistry“ regelmäßig die relativen Atommassen aller Elemente inklusive deren Unsicherheiten. Die Tabelle 4.4 fasst die für diese Arbeit relevanten Daten zusammen.

Tabelle 4.4: Relevante relative Atommassen inklusive deren Unsicherheit bzw. die daraus berechnete Molmasse mit Unsicherheit.

	$\frac{M}{\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{u}{\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}$
Wasserstoff	1,00794 [†]	7·10 ^{-5†}
Kohlenstoff	12,0107 [†]	8·10 ^{-4†}
Sauerstoff	15,9994 [†]	3·10 ^{-4†}
Maleinsäure	116,072 [‡]	3·10 ^{-3§}

[†] Aus [52]

[‡] Additiv aus den einzelnen Atommassen berechnet

[§] Gemäß Gleichung (4.27) berechnet

Der Unsicherheitsbeitrag der Molmasse zur Referenzkonzentration errechnet sich abermals aus dem Funktionswert der partiellen Ableitung von (4.12) nach $M_{\text{Maleinsäure}}$ multipliziert mit der oben aufgeführten zugehörigen Unsicherheit.

Zu guter Letzt soll der Einfluss der Reinheit der Maleinsäure $P_{\text{Säure}}$ und der Dichtefehler auf die Unsicherheit der Referenzkonzentration betrachtet werden.

Die von Merck bezogene Maleinsäure wird laut Hersteller als äußerst rein bezeichnet (Reinheit laut Hersteller 99 – 101 %) Eine durchgeführte CHN-Analytik (Verbrennungsanalytik) bestätigt dies. Die Reinheit der Maleinsäure fließt deshalb nicht in die Fehlerbetrachtung mit ein bzw. wird als vollkommen rein angenommen. Der Dichtefehler wurde bereits im Kapitel 4.2 zu 1% festgelegt und beträgt für D₂O 0,011 g ml⁻¹ bzw. für DMSO-*d*₆ 0,0119 g ml⁻¹. Sein Beitrag zum Gesamtfehler ergibt sich ebenfalls nach Gleichung (4.21).

Nachdem nun alle Fehlerbeiträge der Referenzkonzentration quantifiziert werden konnten, ergibt sich der Gesamtfehler als kombinierte Unsicherheit gemäß dem hier bereits vorgestellten Fehlerfortpflanzungsgesetz (Gleichung (4.22))[†]

$$u_c(c_R) = \sqrt{w_{m_{\text{Säure}}}^2 + w_{m_{\text{Gesamt}}}^2 + w_{M_{\text{Säure}}}^2 + w_{\rho_{\text{Lösungsmittel}}}^2} \quad (4.28)$$

Die Konzentrationsunsicherheiten der eingesetzten Referenzlösungen, die so berechnet wurden, sind bereits im Kapitel 4.2 tabelliert (Tabelle 4.1). Zu guter Letzt muss noch der Freiheitsgrad bestimmt werden, der dieser Unsicherheit, die nach Ermittlungsmethode B erfasst wurde, zuzuordnen ist. Ganz allgemein stellt der Freiheitsgrad in der *t*-Verteilung ein Maß für die Unsicherheit der Varianz ($u^2(\bar{z})$ bzw. $u_c^2(\bar{z})$) dar, und lässt sich näherungsweise mit der Gleichung

[†] Da zwischen den einzelnen Eingangsgrößen keine Korrelation besteht, wird hier das vereinfachte Fehlerfortpflanzungsgesetz gezeigt.

$$v_i = \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta u(x_i)}{u(x_i)} \right)^{-2} \quad (4.29)$$

berechnen, wobei der Klammerausdruck die Unsicherheit von $u(x_i)$ beschreibt, welches eine subjektive Größe darstellt, die auf Grundlage aller verfügbaren Informationen festgelegt wird [49]. In dieser Arbeit wurde der Wert von $u_c(c_R)$ zu etwa 90% zuverlässig angesehen. Der aus dieser Annahme resultierende Freiheitsgrad von $u_c(c_R)$ beträgt somit 50.

4.7.2 Unsicherheitsbeitrag der Integration

Das Quantifizieren unter Einsatz der NMR-Spektroskopie setzt voraus, dass Signaläquivalente miteinander korreliert werden (siehe Kapitel 4.1). Die Anzahl der Kerne, die zum jeweiligen Signal beitragen (in dieser Arbeit waren das sowohl für den Analyt Wasserstoff als auch für die Referenz Maleinsäure immer zwei Protonen) sollte konstant sein, weil eine Dynamik der Kernanteile die gesamte Quantifizierung erheblich erschweren würde. In dieser Arbeit war dies nicht zu erwarten und die Unsicherheit der Kernanzahl wurde deshalb nicht betrachtet. Die Unsicherheitsbestimmung der absoluten Integralwerte erfolgt nach Typ A durch eine direkt nacheinander durchgeführte Mehrfachmessung (i. d. R. zehn Wiederholungsmessungen), was somit die Wiederholpräzision darstellt. Die Berechnung der Unsicherheit erfolgt nach Gleichung (4.17) und berücksichtigt dabei das Prozessieren, die Spektrenkorrektur und die Integration. Der Freiheitsgrad lässt sich nach Gleichung (4.19) berechnen. Der gesamte Unsicherheitsbeitrag ergibt sich schließlich nach (4.21) aus dem Funktionswert der partiellen Ableitung nach dem Integral multipliziert mit der Standardunsicherheit.

4.7.3 Unsicherheitsbeitrag von Temperatur, Impulslänge und Gesamtdruck

Je nach Art und Weise der Durchführung der Gaslöslichkeitsbestimmung muss mitunter unterschieden werden zwischen der Temperatur bei Probenfertigung und der Messtemperatur. Wird die ganze Prozedur der Gaslöslichkeitsbestimmung mit der in Kapitel 6 vorgestellten Gaseinleitungs- und -zirkulationsvorrichtung durchgeführt, so sind Probenfertigungs- und Messtemperatur identisch. Bezüglich der Messtemperatur beschreiben Berger et al, wie man unter Verwendung eines ^1H -NMR-Thermometers die tatsächliche Probenkopfesstemperatur bestimmen kann [53]. Ein derartiger Versuch wurde als Langzeitbestimmung durchgeführt, wobei die voreingestellte Messtemperatur 25°C betrug. Das Resultat dieses Versuchs war, dass die Temperatur im Mittel bei ca. $25,20^\circ\text{C}$ liegt und die maximale Abweichung zum voreingestellten Wert 1,2% beträgt. Sind jedoch Probenfertigung und Messung als zwei voneinander getrennte Prozeduren zu betrachten, so war es nur möglich, die Temperatur bei Probenfertigung mit einer Genauigkeit von $\pm 1^\circ\text{C}$ anzugeben (siehe Kapitel 9.2.3). Bei der Fehlerbetrachtung wurde diese Temperaturungenauigkeit nicht berücksichtigt, so dass die in dieser Arbeit angegebenen Gaskonzentrationen immer den Temperaturbereich $24^\circ\text{C} - 26^\circ\text{C}$ abdecken.

Die ermittelte Impulslänge ist ferner auch mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, wobei davon ausgegangen wird, dass dieser Fehler bei Proben- und Referenzmessung in etwa gleich groß ist und sich damit, zumindest teilweise, kompensiert. Aus diesem Grund wird die Impulslängenunsicherheit hier nicht weiter berücksichtigt.

Die in dieser Arbeit bestimmten Wasserstoffkonzentrationen beziehen sich immer auf einen Gasgesamtdruck von 1,01 bar. Während der Probenfertigung erfolgt stets ein Druckausgleich gegen den bestehenden Atmosphärendruck (siehe Kapitel 9.2.3). Die beobachteten Druckvariationen liegen im Mittel bei 1,5% und damit innerhalb des Methodenfehlers, worauf diese Druckschwankungen bei der Unsicherheitsbetrachtung von c_{Gas} vernachlässigt werden.

4.7.4 Unsicherheitsbeitrag der Messvolumina

Die Quantifizierung mittels NMR-Spektroskopie hat den großen Vorteil, dass die gemessene Quantität immer mit einem definierten Messvolumen korreliert wird, woraus zwangsläufig eine Konzentration resultiert. Verwendet man aber für die Proben- und Referenzmessung unterschiedliche Probenröhrchen, besteht die Möglichkeit einer Messvolumenvariation, da derartige Probenröhrchen produktionsbedingt eine Schwankung hinsichtlich ihrer geometrischen Ausmaße mitbringen können. Dies würde dazu führen, dass Signalbeiträge von Probe und Referenz, die unterschiedlichen Volumina zuzuordnen sind, miteinander korreliert werden würden. Um diesen Fehlerbeitrag zu quantifizieren, wurde eine Bestimmung nach Typ A über Vergleichsmessungen durchgeführt. Dabei wurde eine Maleinsäurelösung in D₂O mit bekannter Konzentration nacheinander in fünf verschiedenen Röhrchen gleichen Typs und Herstellers gemessen (siehe auch Kapitel 9.2.1 Chemikalien, Geräte und Parameter). Jede der Messung wurde zehnmal wiederholt. Der zugehörige Integralwert \bar{i} ergab sich als arithmetisches Mittel, dessen Fehler über Gleichung (4.17) berechnet wurde. Der Gesamtintegralwert lässt sich dann abermals als arithmetisches Mittel über die fünf (gemittelten) Werte beschreiben und sein zugehöriger Fehler wieder über die Gleichung (4.17) berechnen, wobei dieser dann dem Gesamtfehler aus Integration (Kapitel 4.7.2) und Volumenschwankung entspricht, der sich gemäß der Gleichung

$$u_c(\bar{I}) = \sqrt{\sum_{k=1}^n \left(\frac{1}{n} u(\bar{i}_k) \right)^2} + u^2(\text{Probenröhrchen}) \quad (4.30)$$

additiv aus den Unsicherheiten der Einzelintegralwerte \bar{i} und der Volumenvariation ergibt. Über eine entsprechende Äquivalenzumformung von Gleichung (4.30) lässt sich aus dem Gesamtfehler der Volumenfehler berechnen. Der in dieser Arbeit bestimmte Fehler beträgt 1,1%, mit einem Freiheitsgrad von 4, und entspricht den Herstellerangaben bezüglich der maximalen geometrischen Variation. Dieser Volumenfehlerbeitrag zur Gaskonzentration c_U entspricht wieder dem Produkt aus der partiellen Ableitung der Funktion (4.10) bzw. (4.11) nach dem Signalverhältnis $\frac{S'_U}{S'_R}$ multipliziert mit der zugehörigen Unsicherheit, die 1,1% dieses Verhältnisses entspricht.

4.7.5 Unsicherheit der Messmethode

Abschließend lässt sich aus den in den vorherigen Kapiteln identifizierten und quantifizierten Unsicherheitsbeiträgen die Unsicherheit der Methode berechnen. Die Gesamtunsicherheit setzt sich dabei aus der Unsicherheit

der Referenzkonzentration, den Integralwertfehlern und den Variationen hinsichtlich des Messvolumens zusammen und errechnet sich gemäß der Gleichung (4.22), wobei zu berücksichtigen ist, dass zwischen Referenzkonzentration und -integralwert eine positive lineare Korrelation besteht

$$u_c(c_U) = \sqrt{w_{c_R}^2 + w_{I_{\text{Analyt}}}^2 + w_{I_{\text{Referenz}}}^2 + w_{\text{Messvolumen}}^2 + 2 \frac{\partial c_U(\bar{c}_R)}{\partial c_R} \frac{\partial c_U(\bar{S}'_{\text{Referenz}})}{\partial S'_{\text{Referenz}}} \text{cov}(c_R, S'_{\text{Referenz}})} \quad (4.31)$$

Der Korrelationsterm in dieser Berechnung stellt im Grunde eine Korrektur der aus den einzelnen Unsicherheitsbeiträgen berechneten Gesamtunsicherheit dar, da eine Abweichung der Referenzkonzentration in eine bestimmte Richtung eine Abweichung des zugehörigen Integralwertes in gleicher Richtung mit sich bringt. Das hat zur Folge, dass durch deren Korrelation die Unsicherheit ein wenig verringert wird. Nun stellt sich die Frage nach dem Ausmaß der Korrelation von Konzentration und Integralwert. Hierzu wurden zunächst die Integralwerte der Referenzlösungen aus Tabelle 4.1 (60,3% der Signalfläche wurde jeweils integriert (Kapitel 4.6)) gegen deren Konzentrationswerte aufgetragen. Bild 4.18 zeigt das entsprechende Diagramm.

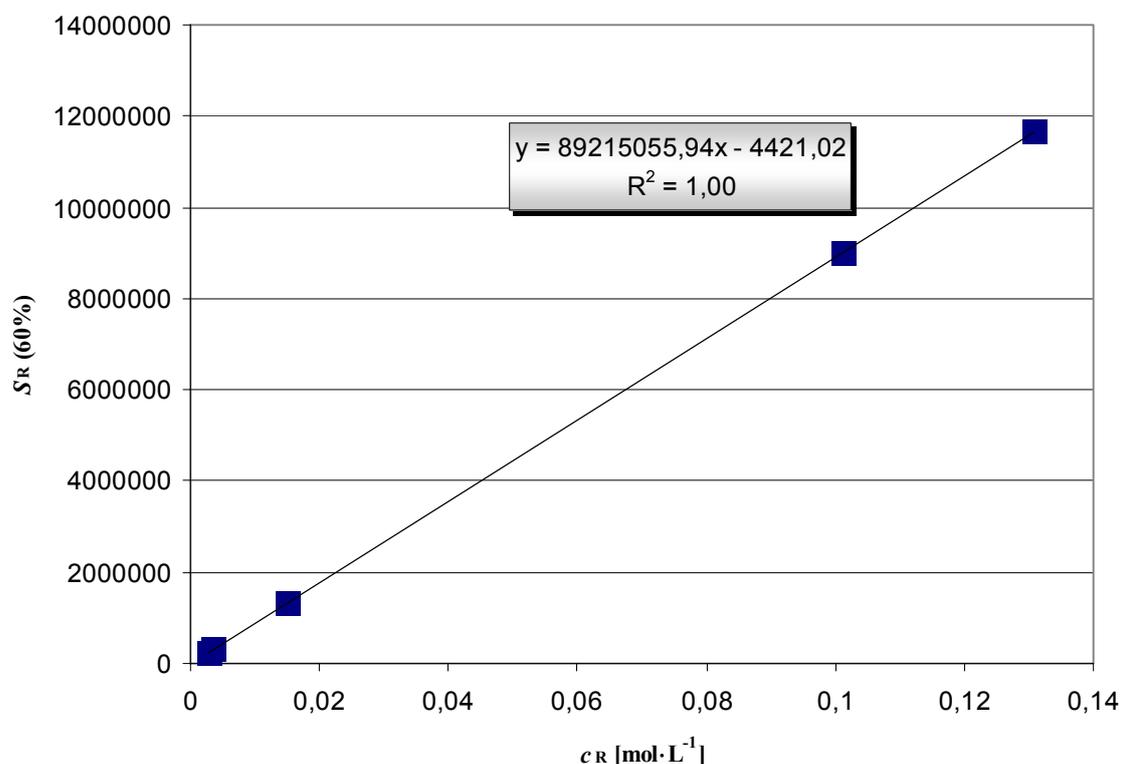


Bild 4.18: Graphische Auftragung der Integralwerte der Referenzlösungen aus Tabelle 4.1 gegen deren Konzentration zur Ermittlung der bestehenden Korrelation.

Die lineare Regression zwischen der Variation der Integralwerte und der Variation der Konzentrationen lässt auf eine nahezu 100%ige Korrelation schließen. Diese Korrelation ist schließlich die Basis der quantitativen NMR. Ein ähnliches Ergebnis hatten auch Malz und Jancke bei der Überprüfung der Linearität im Hinblick der quantitativen NMR-Spektroskopie erhalten [8]. Überträgt man diesen Gedanken jetzt auf die Verteilung eines bestimmten Konzentrationswertes und der zugehörigen Verteilung des Integralwertes, so lässt sich dort die gleiche Korrelation annehmen. Gemäß der allgemeinen Definition für den Korrelationskoeffizienten

$$r = \frac{\text{cov}(x_i, x_j)}{u(x_i) \cdot u(x_j)} \quad (4.32)$$

lässt sich bei seiner Kenntnis die Kovarianz durch entsprechende Äquivalenzumformung von Gleichung (4.32) berechnen. Geht man, wie in diesem Fall von einer 100%igen Korrelation aus, entspricht somit die Kovarianz dem Produkt der Unsicherheiten der beiden miteinander korrelierenden Größen.

Um nun die erweiterte Gesamtunsicherheit der berechneten Konzentration zu erhalten, muss $u_c(c_U)$, wie in Kapitel 4.7 beschrieben, mit einem Erweiterungsfaktor multipliziert werden. Die in dieser Arbeit angegebenen erweiterten Gesamtunsicherheiten beziehen sich immer auf eine statistische Sicherheit von 95%, wobei, legt man für Referenz und Probe eine 10-fache Wiederholungsmessung zugrunde, der so berechnete Gesamtfehler ca. 3% beträgt.

Anhand des Systems „Gesättigte Wasserstofflösung in Methanol“^u ($c_{H_2} = 3,3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ^v, siehe Kapitel 5.2.1) sowie „Gesättigte Wasserstofflösung in Dichlormethan“^u ($c_{H_2} = 1,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ^v, siehe Kapitel 5.3.1), erfolgt nun eine Betrachtung der einzelnen Unsicherheitsbeiträge und den daraus resultierenden erweiterten Gesamtunsicherheiten.

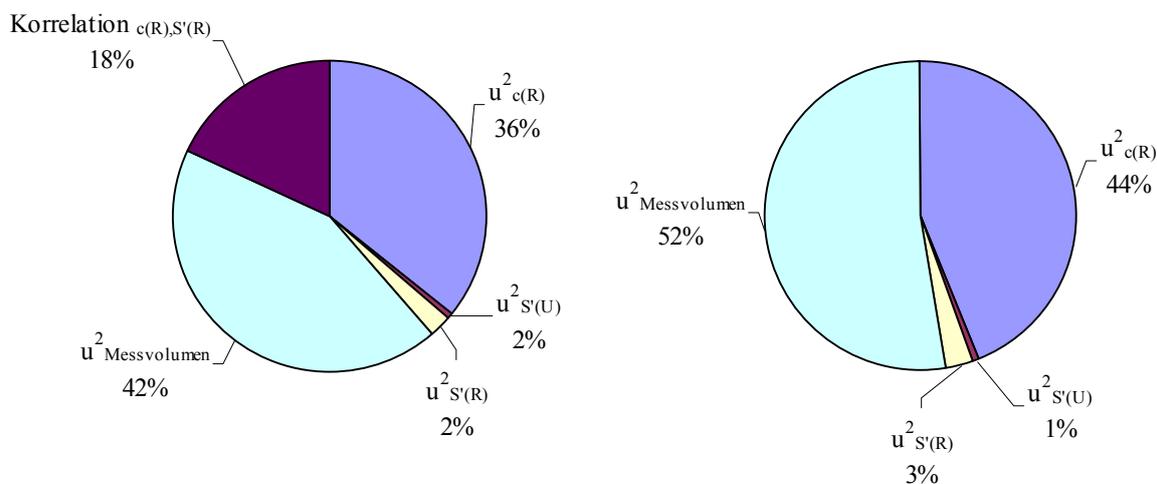


Bild 4.19: Graphische Darstellung der Unsicherheitsbeiträge zur berechneten Wasserstoffkonzentration (gesättigt) in Methanol- h_4 (Lösung enthält aus praktischen Gründen ca. 5 Vol.-% Methanol- d_4) bei ca. 25°C und 1,01 bar Gesamtdruck und bei Verwendung einer Maleinsäurelösung in DMSO- d_6 (siehe Tabelle 4.1) als Referenz. Im rechten Diagramm wird keinerlei Korrelation angenommen. Das linke Diagramm berücksichtigt die Korrelation zwischen der Referenzkonzentration und dem entsprechendem Integralwert.

^u Das System enthält ca. 5 Vol.-% deuteriertes Lösemittel zur Magnetfeldstabilisierung was die praktische Durchführung der Messung vereinfacht.

^v Bei ca. 25°C und 1,01 bar Gesamtdruck.

Das Bild 4.19 zeigt die einzelnen Unsicherheitsbeiträge zur Gesamtunsicherheit der berechneten Wasserstoffkonzentration anhand einer gesättigten Lösung in Methanol- h_4 . Als Referenz diente hier eine Maleinsäurelösung in DMSO- d_6 (siehe Tabelle 4.1). Dabei berücksichtigt das linke Diagramm die Korrelation zwischen Referenzkonzentration und zugehörigem Integralwert, und das rechte Diagramm geht von keinerlei Korrelation aus.

Wie unschwer zu erkennen ist, trägt die Messvolumenvariation wie auch die 1% Unsicherheit der Referenzkonzentration den Hauptteil zur Gesamtunsicherheit. Die Unsicherheitsbeiträge der Integrale liegen bei dieser Methode lediglich bei 2 – 3 %. Der Grund hierfür ist, dass nur ca. 60% der Signalflächen integriert wurden. Bei einer Integration der gesamten Signalflächen würde diese Unsicherheit größer ausfallen. Berücksichtigt man die Korrelation von c_{Ref} und I_{Ref} , so beträgt dieser Beitrag in diesem Beispiel 18%, welcher aber subtraktiv auf die Gesamtunsicherheit einwirkt, mit der Folge, dass die Gesamtunsicherheit kleiner wird. Bild 4.20 verdeutlicht dies.

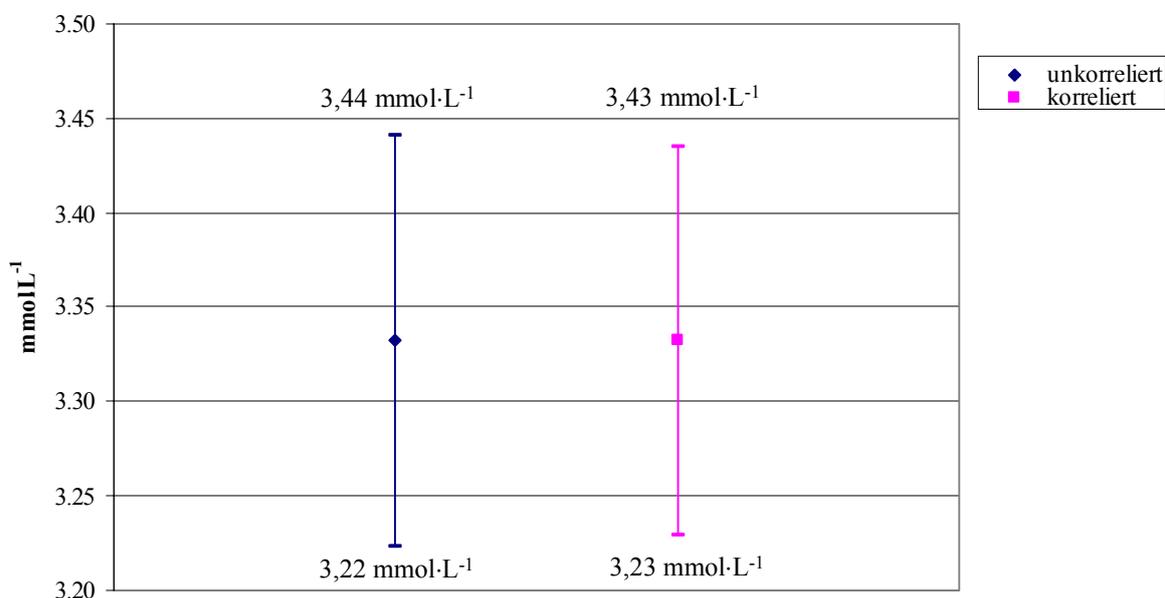


Bild 4.20: Berechnete Wasserstoffkonzentration in Methanol- h_4 (enthält aus praktischen Gründen ca. 5 Vol.-% Methanol- d_4) inklusive der erweiterten Messunsicherheiten (p : 95%) bei Verwendung von Maleinsäure in DMSO- d_6 als Referenz (Tabelle 4.1). Blaue Darstellung berücksichtigt keine Korrelation. Rote Darstellung berücksichtigt die Korrelation zwischen Referenzkonzentration und dem zugehörigem Integralwert.

Diese Graphik zeigt die berechneten Wasserstoffkonzentrationen in Methanol inklusive der zugehörigen erweiterten Unsicherheit. Der direkte Vergleich zeigt, dass bei Korrelationsberücksichtigung der Unsicherheitsbereich ein wenig eingeengt wird ((3,23 – 3,43) mmol·L⁻¹ anstelle (3,22 – 3,44) mmol·L⁻¹).

Das folgende Bild 4.21 bezieht sich nun auf eine gesättigte Wasserstofflösung in Dichlormethan- h_2 (deren Konzentration ist in etwa halb so groß verglichen mit dem vorherigen Beispiel Wasserstoff in Methanol) und stellt anhand von Diagrammen die Unsicherheitsbeiträge zur Gesamtunsicherheit dar.

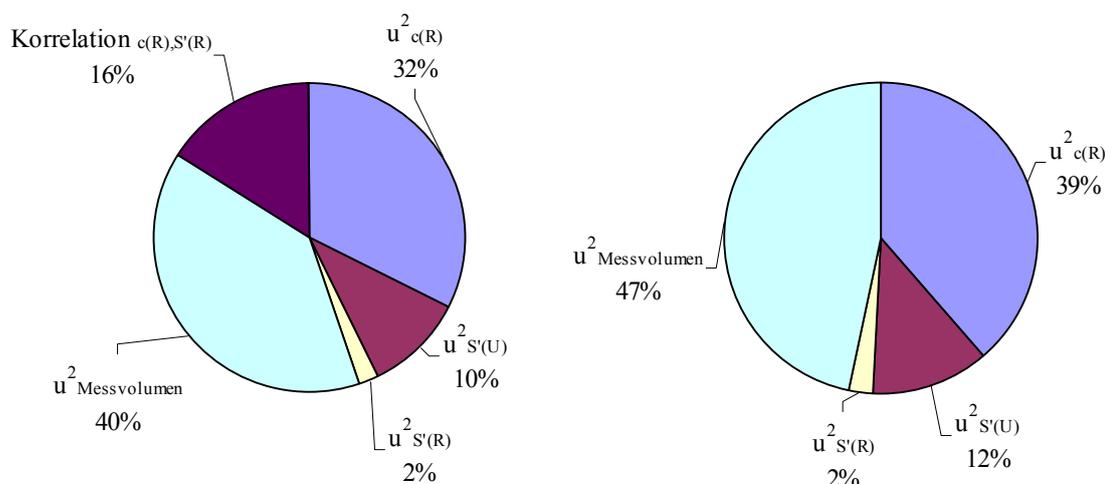


Bild 4.21: Graphische Darstellung der Unsicherheitsbeiträge zur berechneten Wasserstoffkonzentration (gesättigt) in Dichlormethan- h_2 (Lösung enthält aus praktischen Gründen ca. 5 Vol.-% Dichlormethan- d_2) bei ca. 25°C und 1,01 bar Gesamtdruck und bei Verwendung einer Maleinsäurelösung in DMSO- d_6 (siehe Tabelle 4.1) als Referenz. Im rechten Diagramm wird keinerlei Korrelation angenommen. Das linke Diagramm berücksichtigt die Korrelation zwischen der Referenzkonzentration und dem entsprechendem Integralwert.

Auch hier zeigt sich, dass sowohl die Volumenvariationen als auch die Unsicherheit der Referenzkonzentration den größten Beitrag zur Gesamtunsicherheit leisten. Der Unsicherheitsbeitrag des Integralwertes des Wasserstoffs ist auf Grund seiner jetzt geringeren Intensität nun mit 12 % deutlich größer. Dieser Unsicherheitsbeitrag wäre aber noch größer, wenn man nicht nur ca. 60%, sondern die vollständige Signalfläche integrieren würde. Der Beitrag der Korrelation auf die Gesamtunsicherheit ist in etwa in der gleichen Größenordnung, und führt wieder zu einem Einengen des Unsicherheitsbereichs, wobei dieser Beitrag durch die geringere Konzentration des berechneten Analysewertes erheblich abgenommen hat, da der Empfindlichkeitskoeffizient des korrelierten Unsicherheitsbeitrages sich proportional zum Quadrat des Analytintegralwertes verhält ($w_{\text{korreliert}} \propto I_U^2$). Der Unterschied zwischen korreliertem und unkorreliertem Unsicherheitsbereich zeigt sich hier deswegen erst bei 10^{-3} mmol.

Eine zusätzliche analytische Betrachtung des Korrelationsbeitrages zeigt, dass, wenn man von einer Einheitsreferenzkonzentration und dem zugehörigem Integralwert ausgeht, sich der Empfindlichkeitskoeffizient invers proportional zum dem n^2 -fachen dieser Einheitskonzentration verhält

$$w_{\text{korreliert}} \propto \frac{c_{\text{unity}}}{n^2 I_{\text{unity}}^3} \text{ mit } c_{R_i} = n c_{\text{unity}} \quad (4.33)$$

Der in dieser Arbeit geringe Korrelationsbeitrag zur Gesamtunsicherheit, der außerdem den Unsicherheitsbereich noch einengt, führt zu dem Entschluss, dass bei allen hier bestimmten Gaskonzentrationen von unkorrelierten Eingangswerten ausgegangen wird.

Zusätzlich lässt sich noch sagen, dass sich bei Verwendung desselben NMR-Röhrchens für Referenz und Probe die Gesamtunsicherheit erheblich reduzieren lässt.

Die bis hier durchgeführte Diskussion zur Gesamtunsicherheit berücksichtigt nur zufällige Fehler. Für eine vollständige Evaluierung der Methode ist auch eine Eruiierung systematischer Fehler nötig. Hierzu wurden die Referenzlösungen aus Tabelle 4.1 mit ihren bekannten Konzentrationen für einen Soll-Ist-Vergleich herangezogen, und die mit dieser Methode ermittelten Konzentrationen, einschließlich deren Unsicherheiten $c_U(\text{Referenz}) \pm u_c(c_U(\text{Referenz}))$, mit den tatsächlichen Konzentrationen und Unsicherheiten $c_R \pm u_c(c_R)$ verglichen. Vorweg sei gesagt, dass die mit dieser Methode ermittelten Konzentrationen mit maximal 2% von den Erwartungswerten abweichen, und damit innerhalb des Gesamtfehlers von 3% fallen. Die Differenz

$$\Delta_{\text{Referenz}} = c_U(\text{Referenz}) - c_R \quad (4.34)$$

beschreibt jetzt die systematische Abweichung der Methode. Die Unsicherheit der Differenz berechnet sich gemäß der Gleichung

$$u(\Delta_{\text{Referenz}}) = \sqrt{u_c^2(c_U(\text{Referenz})) + u_c^2(c_R)}. \quad (4.35)$$

Hässelbarth [54] beschreibt nun ein Kriterium in Form der Ungleichung

$$|\Delta_{\text{Referenz}}| \leq 2u(\Delta_{\text{Referenz}}). \quad (4.36)$$

Wird diese nicht erfüllt, liegt eine signifikante systematische Abweichung vor, was für die entwickelte Methode jedoch nicht zutrif.

4.8 Diskussion

In diesem Kapitel wurde eine ausgearbeitete Methode vorgestellt, die es leicht und mit hoher Präzision ermöglicht, Gaskonzentrationen unter Verwendung der NMR-Spektroskopie zu bestimmen. Sie bietet den entscheidenden Vorteil, dass der ermittelte Wert sofort der Stoffmengenkonzentration des gelösten Gases entspricht.

Die hier beschriebene Methode mit dem Namen „SelPULCON“ [42] ist eine Modifizierung der publizierten Methode PULCON [32], und macht es möglich, Konzentrationen eines jeden signalliefernden Gases in unterschiedlichen Lösungen (organische Lösemittel, Katalysatorlösungen, ionische Flüssigkeiten, u. v. m.) auch bei Normaldrücken ohne jegliche aufwendige Extrapolation zu bestimmen. Realisiert wird dies unter Verwendung von Impulsen, die selektiv für die Resonanzfrequenz des entsprechenden Gases sind. Auf diese Weise ist eine Beeinflussung des Gassignals, wie sie bei Anwendung von Lösemittelsignalunterdrückungstechniken auftreten können, nicht zu erwarten. Die nötige Selektivität des Impulses lässt sich dabei über seine Einstrahlungsdauer bestimmen. Spin-Spin-Relaxationsprozesse, wie sie bei Verwendung von selektiven Impulsen, aufgrund der

längeren Einstrahlungszeit verglichen mit unselektiven Impulsen, auftreten können, liegen für Probe und Referenz (ein im Vorfeld durchgeführtes „optimales Shimmen“ jeweils vorausgesetzt) in gleicher Größenordnung und kompensieren sich demzufolge. Da bei dieser Methode die Referenzierung über einen externen Standard erfolgt, ist die Gefahr einer Löslichkeitsverfälschung bei Verwendung eines internen Standards oder ein negativer Einfluss auf die Spektrenqualität nicht zu erwarten. Die Unsicherheit der mit dieser Methode ermittelten Gaskonzentration wurde anhand der Systeme „thermischer Wasserstoff in organischen Lösemitteln“, wobei, gemäß den Berechnungen von Canet *et al.* [21], das detektierte Signal dem vollständigem Wasserstoff entspricht, berechnet. Diese liegt bei einer zehnfachen Wiederholungsmessung und einem Konfidenzniveau von 95% bei ca. 3%. Der größte Beitrag zur Unsicherheit trägt dabei die Variation des Messvolumens bei Verwendung unterschiedlicher Probenröhrchen für Referenz- und Probenmessung. Würde man demzufolge dasselbe Probenröhrchen für beide Messungen benutzen, ließe sich der Unsicherheitsbereich weiter verkleinern. Weiterhin zeigt sich, dass die Konzentrationsunsicherheit der eingesetzten Referenzlösungen einen wesentlichen Einfluss auf die Unsicherheit der berechneten Gaskonzentration hat. Im vorliegenden Fall betrug die Konzentrationsunsicherheit der verwendeten Referenzlösungen 1%. Deren Beitrag zur Gesamtunsicherheit der berechneten Gaskonzentration hat dabei den zweithöchsten Anteil. Die Konzentrationsunsicherheit der verwendeten Referenzlösungen sollte deshalb so gering wie möglich gehalten werden. Die Unsicherheitsbeiträge der Signalintegralwerte sind äußerst gering, wenn die Integrationsgrenzen so gesetzt werden wie es Rischel in seiner Publikation beschreibt [47], was schließlich dazu führt, dass lediglich 60,3% der entsprechenden Peakfläche berücksichtigt wird, und was gemäß statistischen Berechnungen dem Informationsoptimum entspricht. Vor allem für den Analyten hat dies einen entscheidenden Vorteil, da hier i. d. R. ein schwaches Signal zu erwarten ist. Zwischen dem Referenzsignal und der zugehörigen -konzentration besteht eine positive Korrelation. Diese Korrelation hat einen reduzierenden Einfluss auf die Gesamtunsicherheit der berechneten Gaskonzentration. Dabei steigt der Korrelationsbeitrag mit dem Analytintegralwert und sinkt mit der Referenzkonzentration. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Systemen und den dazu verwendeten Referenzlösungen war dieser immer so gering, dass er vernachlässigt werden konnte. Dies zeigt, dass durch entsprechende Wahl der Standardkonzentration zu einer erwarteten gelösten Gaskonzentration dieser Korrelationsbeitrag vernachlässigbar gering gehalten werden kann.

Im folgenden Kapitel 5 erfolgt nun eine Validierung der Methode durch Gegenüberstellung ermittelter Wasserstoffkonzentrationen von gesättigten Lösungen in Lösemitteln, für die publizierte Werte vorhanden sind.

5 Validierung der Methode „SelPULCON“ zur Gaslöslichkeitsbestimmung

Die hohe Relevanz gesättigter Wasserstofflösungen, die auch bereits in den Kapiteln 2.2 und 3 genannt wurde, war der Grund, die Validierung der in dieser Arbeit entwickelten Methode anhand derartiger Lösungen durchzuführen.

5.1 Datenbearbeitung und -konvertierung

Zur Methodenvalidierung wurden gesättigte Wasserstofflösungen in unterschiedlichen organischen Lösemitteln, von denen bereits Löslichkeitswerte bei 25°C und einem Atmosphärendruck über der Lösung von 1,01 bar publiziert wurden, herangezogen. Allerdings werden die Wasserstofflöslichkeiten in der Literatur in unterschiedlicher Weise angegeben und beziehen sich darüber hinaus immer auf eine reine Wasserstoffatmosphäre oberhalb der Lösung. Es liegt jedoch in der Natur der NMR-Messung, dass bei Anwendung der Methode „SelPULCON“ das Resultat zwangsläufig zu einer Konzentration führt. Dabei bezieht sich dieser Wert immer auf einen Gesamtdruck, der sich aus dem Partialdruck des Wasserstoffgases und dem jeweiligen Dampfdruck des Lösemittels zusammensetzt, so dass dieser Wert die „effektiven Wasserstoffkonzentration“ darstellt. Aus diesem Grunde mussten die in der Literatur angegebenen Werte auf die „effektive Wasserstoffkonzentration“ umgerechnet werden.

Nachfolgend erscheint eine Auflistung mathematischer Gleichungen, die für die Umrechnung der unterschiedlich angegebenen Wasserstofflöslichkeiten in die „effektive Wasserstoffkonzentration“ angewandt wurden. Hierbei sei noch angemerkt, dass die in den Gleichungen angegebenen Druckdifferenzen immer die Differenz vom Gesamtdruck ($p_{\text{Gesamt}} = 101,0 \text{ kPa}$) zum Dampfdruck des entsprechenden reinen Lösemittels (p_{LM}) bei 25°C beinhaltet ($\Delta p = p_{\text{Gesamt}} - p_{\text{LM}}$).

Publizierter Wert: Konzentration c

$$c_{\text{H}_2}^{\text{effektiv}} = c_{\text{H}_2} \cdot \frac{\Delta p}{p_{\text{Gesamt}}} \quad (5.1)$$

Publizierter Wert: Stoffmengenanteil x

$$c_{\text{H}_2}^{\text{effektiv}} = x_{\text{H}_2} \cdot \frac{\rho_{\text{LM}}}{M_{\text{LM}}} \cdot 1000 \cdot \frac{\Delta p}{p_{\text{Gesamt}}} \quad (5.2)$$

Publizierter Wert: Henry-Konstante H [atm; MPa; bar]

$$c_{\text{H}_2}^{\text{effektiv}} = \frac{\rho_{\text{LM}} \cdot \Delta p}{H_{\text{H}_2} \cdot M_{\text{LM}}} \cdot p_{\text{F}} \quad \text{mit } p_{\text{F}} = \begin{cases} \frac{1000}{101,325} & \text{bei [atm]} \\ 1 & \text{bei [MPa]} \\ 10 & \text{bei [bar]} \end{cases} \quad (5.3)$$

Publizierter Wert: Ostwaldkoeffizient β

$$c_{\text{H}_2}^{\text{effektiv}} = \beta_{\text{H}_2} \cdot \frac{\Delta p}{R \cdot T} \quad (5.4)$$

Publizierter Wert: Bunsenkoeffizient α

$$c_{\text{H}_2}^{\text{effektiv}} = \alpha_{\text{H}_2} \cdot \frac{\Delta p}{R \cdot 273} \quad (5.5)$$

R steht für die ideale Gaskonstante ($8,3144621 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ gemäß „The Committee on Data for Science and Technology“ *CODATA Internationally recommended values*) und T für die absolute Temperatur in K.

Die folgende Tabelle 5.1 beinhaltet die verwendeten lösemittelspezifischen Daten für Dampfdruck (p_{LM}), Dichte (ρ_{LM}) und molare Masse (M_{LM}) inklusiv Quellenangaben.

Tabelle 5.1: Lösemittelspezifische Kenndaten (für 25°C) für die Löslichkeitskonvertierung mit Quellenangaben.

Lösemittel	$\frac{\rho_{\text{LM}}^\dagger}{\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}}$	$\frac{p_{\text{LM}}^\dagger}{\text{kPa}}$	$\frac{M_{\text{LM}} [52]}{\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}$
Methanol	0,79 [55]	16,4 [58]	32,04
Ethanol	0,79 [55]	7,9 [58]	46,07
Propan-2-ol	0,78 [55]	5,9 [58]	60,10
2,2,2-Trifluorethanol	1,37 [56]	9,5 [57]	100,04
Dichlormethan	1,32 [60]	57,3 [59]	84,93
1,2-Dichlorethan	1,25 [55]	10,6 [58]	98,96
Benzol	0,87 [55]	12,7 [58]	78,11
Toluol	0,86 [55]	3,8 [58]	92,14

[†]Aufgrund der im Allgemeinen geringen Löslichkeit von H_2 in organischen Lösemitteln können bei der Konvertierung sowohl für die Dichte als auch für den Dampfdruck die Werte des reinen Lösemittels verwendet werden.

Für jedes Lösemittel wurden mindestens drei unabhängige Lösungen angefertigt (für Herstellung der Lösungen siehe Kapitel 9.2.3) und von jeder der Lösungen zehn ^1H NMR Spektren aufgenommen, bearbeitet und ausgewertet (integriert), wie in Kapitel 4 beschrieben. Aus diesen zehn Integralwerten wird jeweils der arithmetische Mittelwert mit dem zugehörigem Fehler pro Probe berechnet. Die gelöste Gaskonzentration resultiert dann unter Verwendung von Gleichung (4.11) mit Berücksichtigung aller der in Tabelle 4.1 aufgeführten Referenzen, so dass sich für jede angefertigte Probe ebenso viele Konzentrationswerte ergeben wie Referenzen berücksichtigt wurden. Dabei besitzt jeder dieser Konzentrationswerte eine Unsicherheit von ca. 3% (Kapitel 4.7). Letztendlich ergibt sich die gelöste Gaskonzentration für jede Probe eines Systems mittels Kombinieren aller referenzbezogenen Konzentrationswerte zu einem arithmetischen Mittelwert inklusive Berücksichtigung der zugehörigen Unsicherheit über das Fehlerfortpflanzungsgesetz (was damit den Gesamtfehler auf ca. 2% reduzierte), so dass die in dieser Arbeit bestimmten Werte immer mit einem Unsicherheitsbereich, bezogen auf eine Wahrscheinlichkeit von 95%, angegeben werden. Auch die Literaturwerte werden, wenn vorhanden, mit einem Unsicherheitsbereich angegeben, wobei dort die Information der zugehörigen statistischen Sicherheit bisher leider immer fehlte.

5.2 Wasserstoff gelöst in Alkoholen

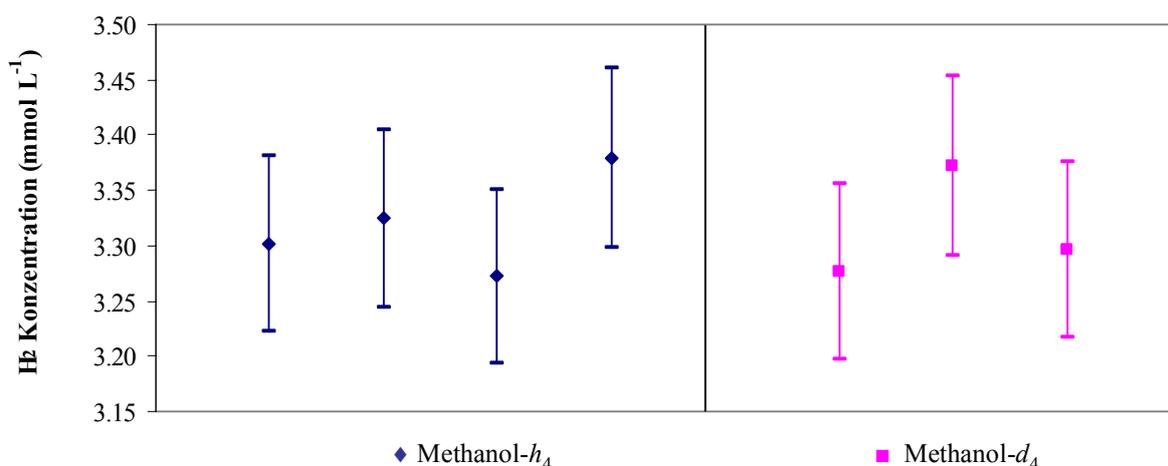
5.2.1 Wasserstoff in Methanol

Methanol wird sehr häufig in der homogenkatalysierten (asymmetrischen) Hydrierung als Lösemittel verwendet. So verwundert es nicht, dass Wasserstofflöslichkeiten in Methanol schon vielfach bei unterschiedlichen Bedingungen publiziert wurden. Auch die Ausarbeitung der Methode „SelPULCON“ [42] erfolgte, aus den bereits genannten Gründen, anhand dieses Systems, wobei hier gleich die Schwierigkeit auftrat, dass das schwache Wasserstoffsignal sich zwischen den beiden sehr starken Lösemittelsignalen befand (Kapitel 4). Ein zusätzlicher Grund für die Wahl dieses Systems bei der Methodenentwicklung war die große Auswahl publizierter Daten, so dass man einen sicheren Sollwert, der aus dem arithmetischen Mittel aller veröffentlichten Daten die unter gleichen Bedingungen gemessen wurden resultierte, zur Hand hatte. Die Tabelle 5.2 beinhaltet die konvertierten sowie die Originaldaten von gesättigten Wasserstofflösungen in Methanol.

Tabelle 5.2: Literaturwerte von Wasserstofflöslichkeiten in Methanol bei 25°C und 1,01 bar Gesamtdruck inklusiv der konvertierten Werte.

Angegebene Größe	Originalwert	Messfehler	Quelle	$c_{\text{H}_2}^{\text{effektiv}}$ mmol L ⁻¹	Konvertierungs- gleichung
c [mol·m ⁻³]	3,926	2-3%	[61]	3,29	(5.1)
x	$1,5849 \cdot 10^{-4}$	3%	[62]	3,28	(5.2)
H [atm]	6160	1,5%	[63]	3,35	(5.3)
c [mol·cm ⁻³]	$3,83 \cdot 10^{-6}$	-	[64]	3,21	(5.1)
x	$1,53 \cdot 10^{-4}$	3%	[25]	3,16	(5.2)
Gemittelter Wert über alle Referenzen				3,26	

Im Vorfeld wurde zunächst anhand dieses Systems untersucht, ob der Zusatz von deuteriertem Methanol zu seiner undeuterten Spezies die Wasserstofflöslichkeit infolge eines Isotopeneffektes beeinflusst. Der Hintergrund hierfür war rein praktischer Natur. Für den Fall, dass keine signifikante Beeinflussung vorliegt, können alle Proben unter Verwendung einer geringen Menge der entsprechend deuterierten Substanz gemessen werden, was die Magnetfeldstabilität erheblich verbessert und somit die Messung erleichtert, es sei aber nochmals betont, dass dies nicht zwingend erforderlich ist und bei genügend stabilem Magnetfeld der Deuterium-Lock vollständig verzichtbar ist. Dazu wurden sowohl drei gesättigte Wasserstofflösungen in vollständig deuteriertem Methanol, wie auch vier gesättigte Wasserstofflösungen von Methanol- h_6 angefertigt und mit der in dieser Arbeit beschriebenen Methode gemessen. Die berechneten Konzentrationsbereiche werden in Bild 5.1 vergleichend dargestellt.

Bild 5.1: Graphischer Vergleich von Wasserstoffkonzentrationen der gesättigten Lösungen: Methanol- h_4 und Methanol- d_4 .

Bis auf das „normale“ Streuen zeigt der Vergleich dieser Daten keine signifikanten Unterschiede. Dies lässt darauf schließen, dass sich ein möglicher Isotopeneinfluss auf die Wasserstofflöslichkeit innerhalb der Methodenauflösung befindet. Alle folgenden mit Wasserstoff gesättigten Proben enthielten somit jeweils ca. 5 Vol-% der entsprechend deuterierten Substanz.

Bild 5.2 zeigt vergleichend die ermittelten Wasserstoffkonzentrationswerte gesättigter Lösungen in Methanol- h_4 die ca. 5 Vol-% Methanol- d_4 enthielten zusammen mit den publizierten Werten in graphischer Form.

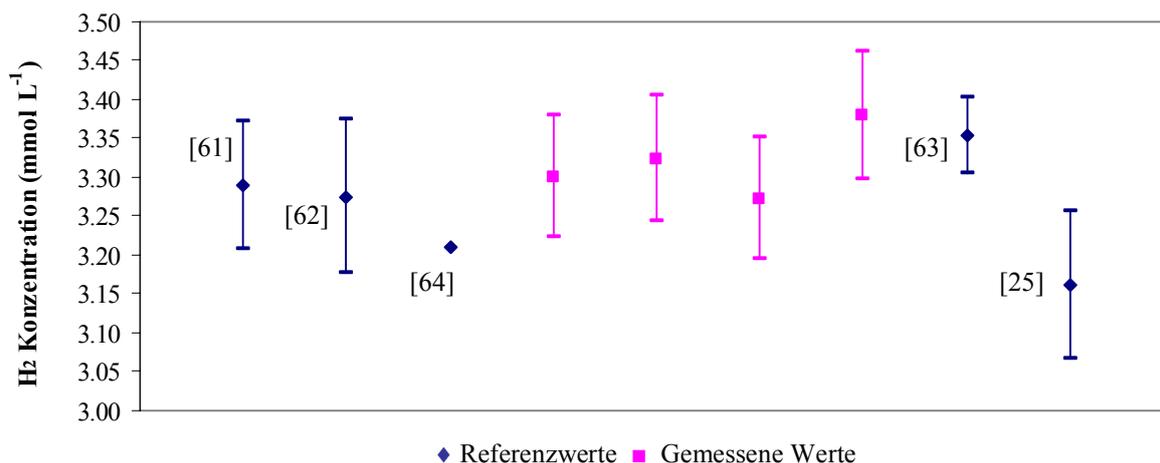


Bild 5.2: Graphischer Vergleich von Wasserstoffkonzentrationswerten gesättigter Methanollösungen bei 25°C und 1,01 bar Gesamtdruck.

Die Referenzwerte weisen eine Variationsbreite von ca. 6% auf, wobei die gemessenen Werte innerhalb dieses Bereiches liegen.

5.2.2 Wasserstoff in Ethanol

Gleichfalls wie Methanol wird auch Ethanol als polares Lösemittel bei der (asymmetrischen) Hydrierung eingesetzt, so dass auch für dieses System mehrere Literaturwerte zu Verfügung stehen. Aus diesem Grund wurden auch Sättigungskonzentrationen gelösten Wasserstoffs in Ethanol für die Validierung der entwickelten Methode herangezogen (Tabelle 5.3). Bild 5.3 zeigt den graphischen Vergleich von Literaturwerten zu den gemessenen Werten.

Wie man deutlich sieht, schwanken die Literaturwerte sehr stark (> 14%) und decken damit einen Bereich von 2,91 bis 3,37 mmol L⁻¹ ab. Die gemessenen Werte liegen alle dicht zusammen (deren Schwankungsbreite ist kleiner 1%) und befinden sich allesamt im oberen Referenzbereich mit einem Mittelwert von 3,28 mmol L⁻¹.

Tabelle 5.3: Literaturwerte von Wasserstofflöslichkeiten gesättigter Ethanollösungen bei 25°C und 1,01 bar Gesamtdruck inklusiv der konvertierten Werte.

Angegebene Größe	Originalwert	Messfehler	Quelle	$c_{\text{H}_2}^{\text{effektiv}}$ mmol L ⁻¹	Konvertierungs- gleichung
x	$1,95 \cdot 10^{-4}$	1,0%	[65]	3,08	(5.2)
H [atm]	4900	1,5%	[63]	3,23	(5.3)
α	$7,84 \cdot 10^{-2}$	-	[66]	3,23	(5.5)
H [atm]	4817,45	1,25%	[67]	3,32	(5.3)
β	0,089	3,0%	[25]	3,37	(5.4)
x	$1,84 \cdot 10^{-4}$	3,0%	[25]	2,91	(5.2)

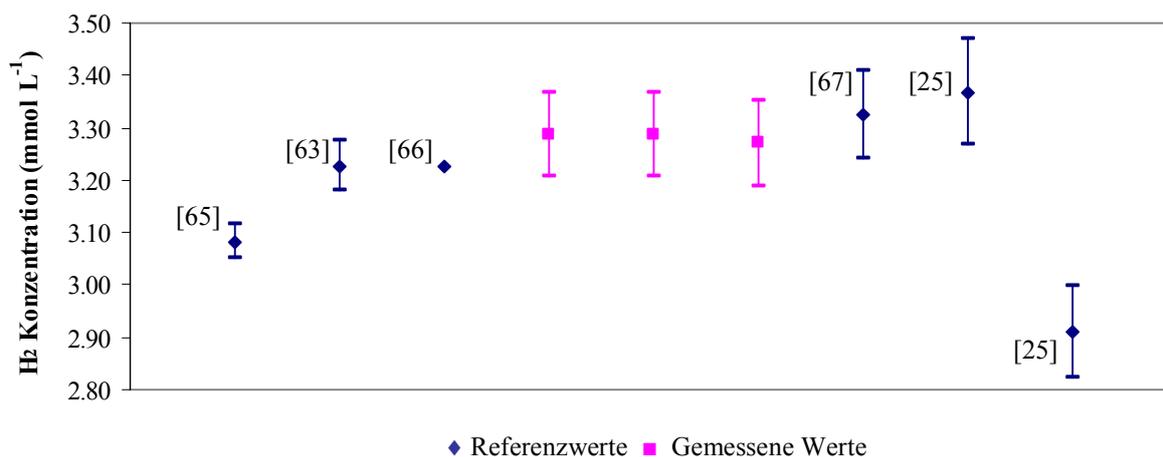


Bild 5.3: Graphischer Vergleich von Wasserstoffkonzentrationswerten gesättigter Ethanollösungen bei 25°C und 1,01 bar Gesamtdruck.

5.2.3 Wasserstoff in 2,2,2-Trifluorethanol

Die enantioselektive Hydrierung mit so genannten chiralen selbstorganisierenden Rhodiumkatalysatoren benötigt eine ganz besondere Klasse an Lösemitteln. Dabei fördert eine geringe Acceptor-eigenschaft zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindung die enantioselektive Hydrierung, jedoch findet ein befriedigender Umsatz nur mit polaren Lösemitteln statt. Ein geeignetes Lösemittel für diese enantioselektive Hydrierung muss somit beide Eigenschaften vereinen, man findet es in fluorierten Alkoholen, wie Dubrovina *et al.* u. a. bei Verwendung von 2,2,2,-Trifluorethanol zeigen konnten [68]. Dieser Aspekt scheint damit auch die Wasserstofflöslichkeit in fluorierten Alkoholen als äußerst interessant erscheinen, so dass nachfolgend die Wasserstoffkonzentrationen dreier

gesättigter 2,2,2-Trifluorethanollösungen bestimmt und mit einem verfügbaren Literaturwert verglichen wird (Tabelle 5.4).

Tabelle 5.4: Literaturwert einer gesättigten Wasserstofflösung in 2,2,2-Trifluorethanol bei 25°C und 1,01 bar Gesamtdruck inklusiv konvertiertem Wert.

Angegebene Größe	Originalwert	Messfehler	Quelle	$c_{\text{H}_2}^{\text{effektiv}}$ mmol L ⁻¹	Konvertierungs- gleichung
x	$2,77 \cdot 10^{-4}$	1%	[69]	3,44	(5.2)

Das Bild 5.4 zeigt graphisch die experimentell ermittelten Werte sowie den Literaturwert einschließlich (erweiterter) Unsicherheit zum Vergleich.

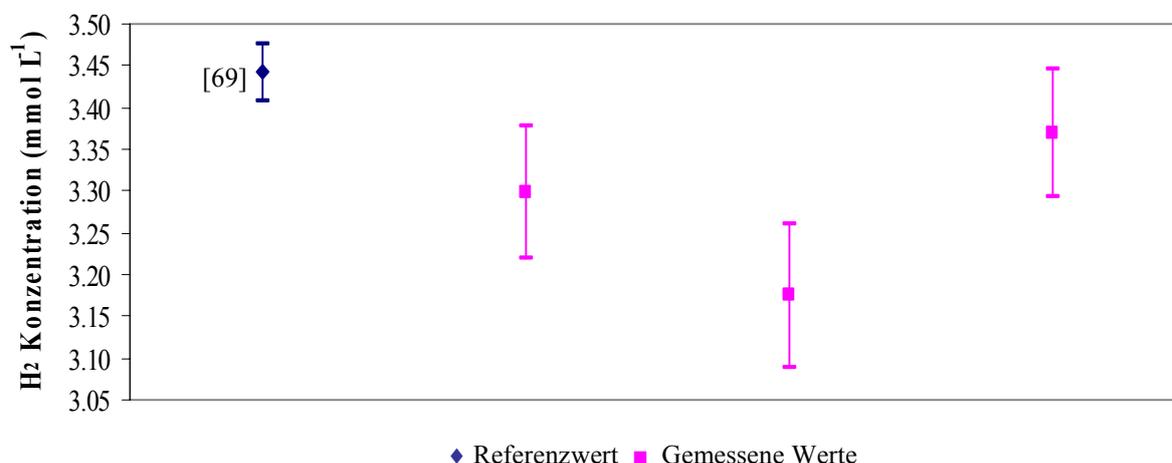


Bild 5.4: Graphischer Vergleich von Wasserstoffkonzentrationswerten gesättigter 2,2,2-Trifluorethanollösungen bei 25°C und 1,01 bar Gesamtdruck.

Die experimentell ermittelten Konzentrationswerte variieren untereinander mit maximal 6%. Der Referenzwert liegt dabei innerhalb des erweiterten Unsicherheitsbereiches eines der experimentellen Werte, aber oberhalb der beiden übrigen Werte.

5.2.4 Wasserstoff in Propan-2-ol

Aufgrund der hohen Bedeutung von Propan-2-ol als Lösemittel bei der Transferhydrierung wird dies jetzt als letztes Beispiel eines alkoholischen Systems zur Methodvalidierung betrachtet (Tabelle 5.5). Bild 5.5 zeigt die Literatur- und experimentellen Werte.

Zunächst fällt auf, dass, wie bereits beim Ethanol (Kapitel 5.2.2), auch bei diesem Lösemittel die Referenzwerte beachtlich schwanken, wobei die Schwankungsbreite hier in gleicher Größenordnung liegt. Diese deckt einen

Bereich von 2,88 bis 3,35 mmol L⁻¹ ab. Die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Werte liegen mit 3,01 bis 3,14 mmol L⁻¹ exakt innerhalb dieses Bereiches.

Tabelle 5.5: Literaturwerte von Wasserstofflöslichkeiten gesättigter Propan-2-ollösungen bei 25°C und 1,01 bar Gesamtdruck inklusiv der konvertierten Werte.

Angegebene Größe	Originalwert	Messfehler	Quelle	$c_{\text{H}_2}^{\text{effektiv}}$ mmol L ⁻¹	Konvertierungs- gleichung
H [bar]	3693	2%	[70]	3,35	(5.3)
H [bar]	4300	-	[71]	2,88	(5.3)
x	$2,66 \cdot 10^{-4}$	-	[25]	3,25	(5.2)

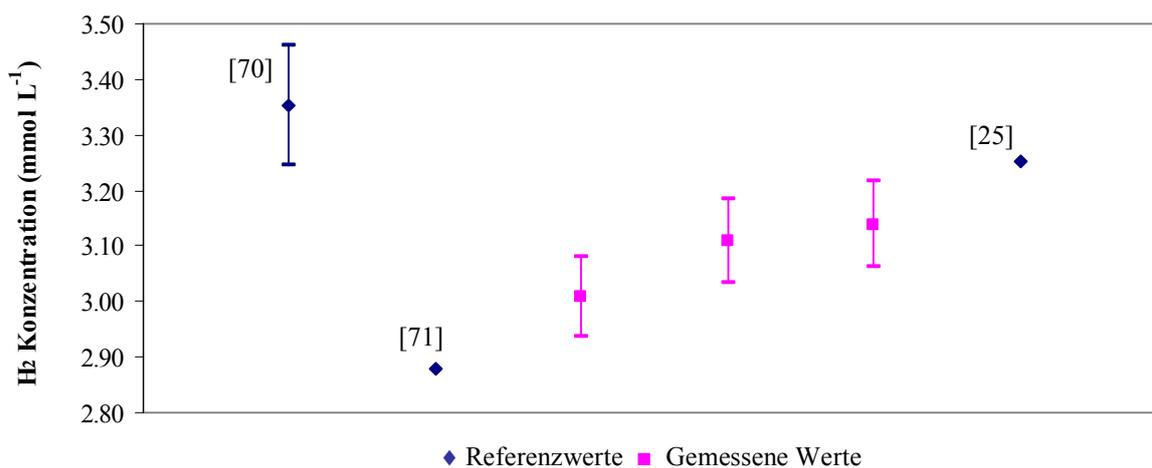


Bild 5.5: Graphischer Vergleich von Wasserstoffkonzentrationswerten gesättigter Propan-2-ollösungen bei 25°C und 1,01 bar Gesamtdruck.

5.3 Wasserstoff gelöst in halogenierten Alkanen

5.3.1 Wasserstoff in Dichlormethan

Dichlormethan wird bei Hydrierungsreaktionen vor allem dann als Lösemittel eingesetzt, wenn mindestens eine der eingesetzten Substanzen (der Katalysator und/oder das Substrat) sich nicht in polaren Lösemitteln löst. Jedoch tritt bei Dichlormethan das Problem seines hohen Dampfdrucks auf, so dass es mit den etablierten druck- oder volumenbasierenden Methoden äußerst schwierig ist, Gaslöslichkeiten zu bestimmen. Dies zeigt auch eine Literaturrecherche bezüglich Wasserstofflöslichkeiten in Dichlormethan, wobei nur ein Referenzwert gefunden

werden konnte, der allerdings bei höherem Druck experimentell bestimmt und anschließend, unter der Annahme eines linearen Zusammenhang zwischen Wasserstoffpartialdruck und gelöstem Wasserstoff, auf 1 bar partialen Wasserstoffdruck extrapoliert wurde [72]. Da aber der Vergleich der mit der Methode „SeLPULCON“ ermittelten Wasserstoffkonzentrationen konsequent nur mit Referenzwerten erfolgte die exakt unter gleichen Bedingungen gemessen wurden, diente dieser Literaturwert auch nicht zum Vergleich.

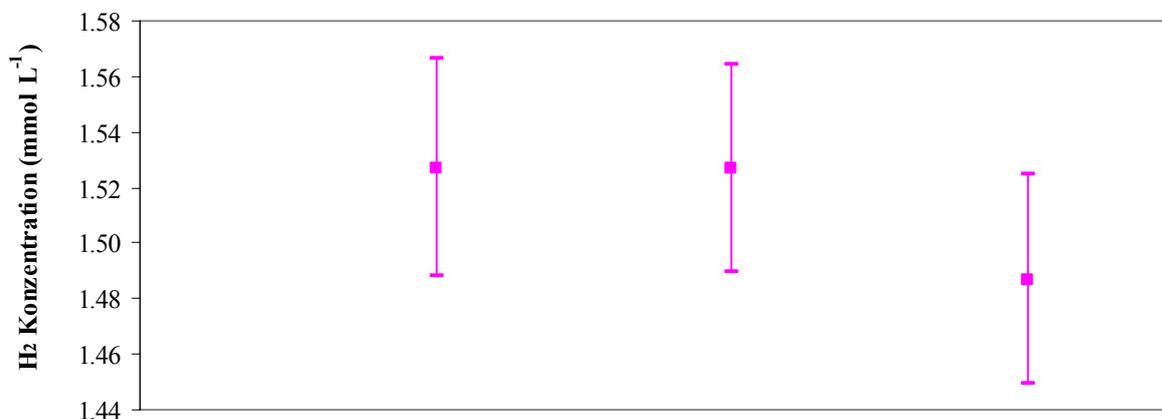


Bild 5.6: Wasserstoffkonzentrationswerte gesättigter Dichlormethanlösungen bei 25°C und 1,01 bar Gesamtdruck

Bild 5.6 zeigt graphisch die ermittelten Wasserstoffkonzentrationen dreier gesättigter Lösungen in Dichlormethan einschließlich der erweiterten Unsicherheit. Wie sich zeigt, fluktuieren die Einzelwerte mit ca. 2,5%.

5.3.2 Wasserstoff in 1,2-Dichlorethan

Aus den gleichen Gründen wie beim Dichlormethan, wird auch das 1,2-Dichlorethan als Lösungsmittel bei Hydrierungsreaktionen eingesetzt. Jedoch hat das 1,2-Dichlorethan den Vorteil eines geringeren Dampfdrucks im Vergleich zu Dichlormethan. Aus diesem Grund werden somit auch gesättigte Wasserstofflösungen in 1,2-Dichlorethan zur Methodvalidierung herangezogen (Tabelle 5.6).

Tabelle 5.6: Literaturwert einer gesättigten Wasserstofflösung in 1,2-Dichlorethan bei 25°C und 1,01 bar Gesamtdruck inklusiv des konvertierten Wertes.

Angegebene Größe	Originalwert	Messfehler	Quelle	$c_{\text{H}_2}^{\text{effektiv}}$ mmol L ⁻¹	Konvertierungs- gleichung
c [mol·L ⁻¹]	$2,24 \cdot 10^{-3}$	2%	[73]	2,00	(5.1)

Die Graphik in Bild 5.7 zeigt die gemessenen Werte zusammen mit dem Literaturwert.

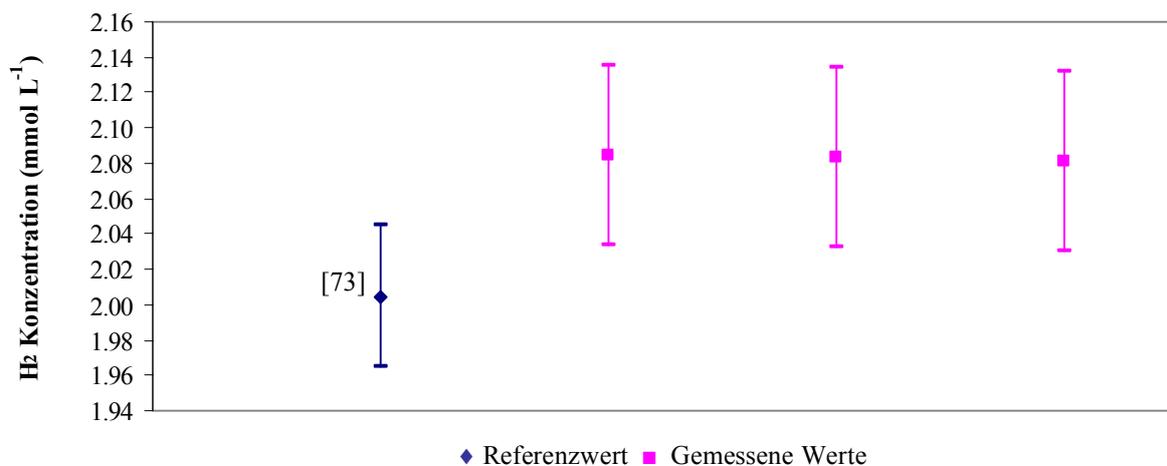


Bild 5.7: Graphischer Vergleich von Wasserstoffkonzentrationswerten gesättigter 1,2-Dichlorethanlösungen bei 25°C und 1,01 bar Gesamtdruck.

Wie sich zeigt, liegen alle gemessenen Werte dicht zusammen, und die gemittelte Wasserstoffkonzentration über alle drei Messungen beträgt 2,08 mmol L⁻¹. Der Referenzwert liegt dagegen deutlich unterhalb der Messwerte.

5.4 Wasserstoff gelöst in Aromaten

Allgemein werden Aromaten bei der (asymmetrischen) Hydrierung als unpolares Lösemittel eingesetzt, wenn der Katalysator und/oder das Substrat sich in polaren Lösemittel nicht oder nur schlecht lösen. Deshalb werden nachfolgend zwei aromatische Systeme zur Methodvalidierung in Erwägung gezogen.

5.4.1 Wasserstoff in Benzol

In diesem Kapitel wird Wasserstoff in Benzol für eine Wasserstoffkonzentrationsbestimmung betrachtet. Für dieses System konnten fünf Referenzwerte für einen Vergleich gefunden und herangezogen werden (Tabelle 5.7).

Tabelle 5.7: Literaturwerte von Wasserstofflöslichkeiten gesättigter Benzollösungen bei 25°C und 1,01 bar Gesamtdruck inklusiv der konvertierten Werte.

Angegebene Größe	Originalwert	Messfehler	Quelle	$c_{\text{H}_2}^{\text{effektiv}}$ mmol L ⁻¹	Konvertierungs- gleichung
H [MPa]	400,89	2%	[74]	2,46	(5.3)
β	0,072	3%	[75]	2,57	(5.4)
x	$2,85 \cdot 10^{-4}$	0,1%	[76]	2,51	(5.2)
x	$2,59 \cdot 10^{-4}$	1,1%	[25]	2,52	(5.2)
H [atm]	3866,0941	1,3%	[67]	2,52	(5.3)

Die Graphik in Bild 5.8 zeigt zum Vergleich die „effektiven Wasserstoffkonzentrationen“ der gemessenen und publizierten Werte.

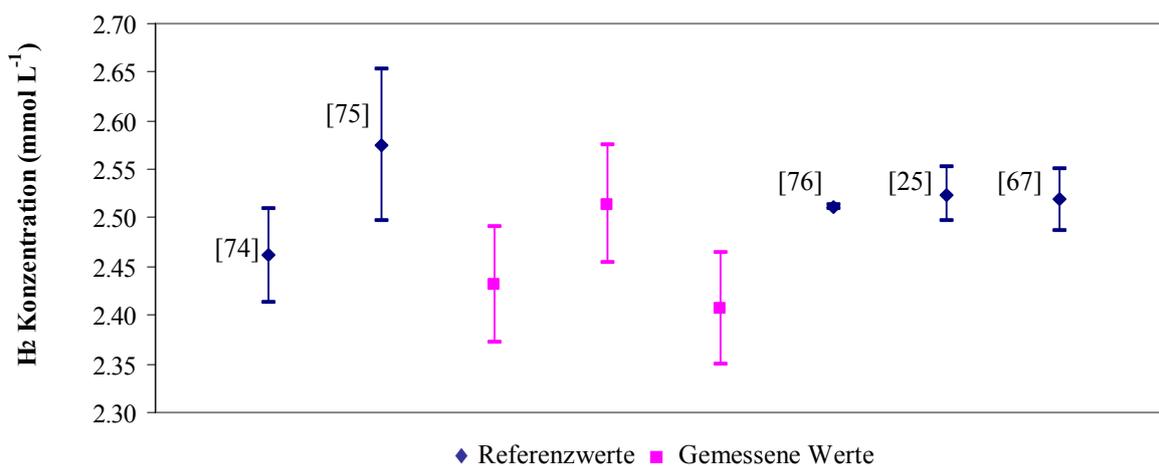


Bild 5.8: Graphischer Vergleich von Wasserstoffkonzentrationswerten gesättigter Benzollösungen bei 25°C und 1,01 bar Gesamtdruck.

Der Vergleich der Daten zeigt, dass sich die Werte, die mit der ausgearbeiteten Methode bestimmt wurden, in dem unteren, von den Referenzwerten aufgespannten Bereich, befinden.

5.4.2 Wasserstoff in Toluol

Das letzte System in dieser Klasse umfasst H₂-gesättigte Lösungen in Toluol. Wie beim Benzol werden auch hier fünf Literaturwerte für einen Vergleich herangezogen (Tabelle 5.7).

Tabelle 5.8: Literaturwerte von Wasserstofflöslichkeiten gesättigter Toluollösungen bei 25°C und 1,01 bar Gesamtdruck inklusiv der konvertierten Werte.

Angegebene Größe	Originalwert	Messfehler	Quelle	$c_{\text{H}_2}^{\text{effektiv}}$ mmol L ⁻¹	Konvertierungs- gleichung
H [MPa]	355,42	2%	[74]	2,56	(5.3)
H [bar]	3199	-	[77]	2,84	(5.3)
H [atm]	3165,29	1,25%	[67]	2,88	(5.3)
H [MPa]	328,61	2%	[78]	2,77	(5.3)
β	0,0728	-	[79]	2,86	(5.4)

Den graphischen Vergleich zeigt Bild 5.9.

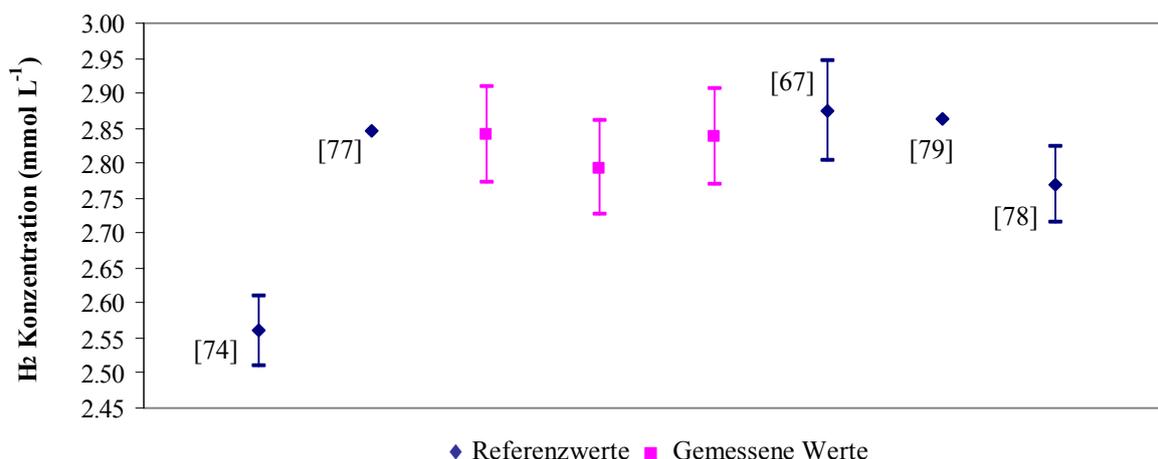


Bild 5.9: Graphischer Vergleich von Wasserstoffkonzentrationswerten gesättigter Toluollösungen bei 25°C und 1,01 bar Gesamtdruck.

Auch bei diesem System zeigen die mit der Methode „SelPULCON“ gemessenen Werte eine gute Übereinstimmung zu den verfügbaren Literaturwerten mit Ausnahme des Wertes von Zhou *et al.* [74] welcher deutlich geringer ist.

5.5 Diskussion

Der Vergleich der gemessenen Wasserstoffkonzentrationen in den unterschiedlichen Systemen mit Literaturwerten zeigt, dass mit der hier beschriebenen Methode „SelPULCON“ Gaskonzentrationen (in diesem Beispiel war es Wasserstoff) zuverlässig und mit hoher Genauigkeit bestimmt werden können. Bei allen Systemen, bei denen

unabhängige Literaturwerte zur Verfügung stehen, befinden sich die gemessenen Werte innerhalb deren Schwankungsbereiche. Dabei fällt allerdings auf, dass die Literaturwerte der alkoholischen Systeme einen zum Teil sehr breiten Schwankungsbereich aufweisen. Ein möglicher Grund hierfür könnte Wasser in der Probe sein. Choudhary und Chaudhari untersuchten den Einfluss von Wasser auf die Wasserstofflöslichkeit in Methanol bei unterschiedlichen Temperaturen und kamen zu dem Ergebnis, dass diese im gesamten betrachteten Temperaturbereich mit dem Wasseranteil in der Probe stets abnimmt [64]. Ähnliche Versuche, allerdings in Ethanol, wurden von Delmas *et al.* durchgeführt. Sie konnten zeigen, dass die Anwesenheit von Wasser in einer Probe die Löslichkeit von Wasserstoff viel stärker negativ beeinflusst als ein Temperaturunterschied (untersuchter Temperaturbereich: 25°C – 50°C) [65]. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit alle Lösemittel strikt unter einer Argonatmosphäre ohne Anwesenheit von H₂O aufbewahrt (Kapitel 9.2.1). Eine Auffälligkeit beim Vergleich der Messwerte mit Referenzwerten zeigt sich beim System Wasserstoff in Toluol. Dabei harmonisieren die drei gemessenen Werte mit vier der Literaturwerte, nur der publizierte Werte von Zhou *et al.* [74] weicht deutlich ab (deren Konzentrationswert ist erheblich geringer).

Mangels verfügbarer Referenzwerte für das System Wasserstoff in Dichlormethan, die bei den Bedingungen 25°C und 1,01 bar Gesamtdruck gemessen wurden, konnten die mit der Methode „SelPULCON“ ermittelten Wasserstoffkonzentrationen nicht vergleichend, sondern nur für sich alleine dargestellt werden.

Abschließend fast die Tabelle 5.9 nun die Wasserstoffkonzentrationswerte aller Systeme, die im Zuge dieser Arbeit bestimmt wurden, zusammen. Dabei resultieren diese Werte aus der Kombination der einzelnen Konzentrationsbereiche aller Proben eines Lösemittelsystems durch Berechnung des arithmetischen Mittelwerts aus den gemittelten Einzelkonzentrationswerten \pm der Differenz zum höchsten und niedrigsten Wert.

Tabelle 5.9: Effektive H₂ Konzentrationen gesättigter Lösungen bei 25°C und 1,01 bar Gesamtdruck.

Lösemittelklasse	Lösemittel	$c(\text{H}_2)$
		mmol L ⁻¹
Alkohole	Methanol	3,33 ± 0,13
	Ethanol	3,28 ± 0,09
	Propan-2-ol	3,07 ± 0,14
	2,2,2-Trifluorethanol	3,28 ± 0,18
Aromaten	Benzol	2,46 ± 0,11
	Toluol	2,82 ± 0,09
Halogenierte Alkane	Dichlormethan	1,51 ± 0,06
	1,2-Dichlorethan	2,08 ± 0,05

Wie sich erkennen lässt, liegen die Konzentrationswerte der primären Alkohole dicht zusammen. Beim Propan-2-ol dagegen, als einziger Vertreter eines sekundären Alkohols in dieser Reihe, zeigt sich ein signifikanter Unterschied, wobei die Wasserstoffkonzentration dort mindestens 6,5% geringer ist. Dies lässt annehmen, dass die räumliche Orientierung der Hydroxylgruppe einen entscheidenden Einfluss auf die Wasserstofflöslichkeit hat. Dagegen zeigt beim Ethanol selbst eine Substitution der Methylwasserstoffatome gegen Fluoratome, zumindest mit dieser Methode, keinen merklichen Effekt auf die Wasserstofflöslichkeit. Die ermittelten Wasserstoffkonzentrationswerte bei den Aromatensystemen liegen unterhalb der alkoholischen Systeme, wobei Toluol einen um ca. 15% größeren Löslichkeitswert, verglichen mit Benzol, besitzt. Ursächlich hierfür ist höchstwahrscheinlich die Methylgruppe beim Toluol die einen zusätzlichen Raumgewinn für das zu lösende Gas bietet, wie es auch Zhou *et al.* in ihrer Arbeit beschrieben haben [74]. Vermutlich lässt sich diese Erklärung auf die hier untersuchten halogenierten Alkane Dichlormethan und 1,2-Dichlorethan übertragen, wobei dort zwar die ermittelten Konzentrationswerte, verglichen mit allen anderen in dieser Arbeit untersuchten Systemen, am geringsten ausfällt, jedoch mit steigender Kettenlänge deutlich zunimmt.

6 Modifizierung der Gaseinleitungs- und -zirkulationsvorrichtung

6.1 Beschreibung der Anlage

Die Anwendung der NMR-Spektroskopie für in-situ spektroskopische Untersuchungen, vor allem bei homogen katalysierten Reaktionen, bietet den entscheidenden Vorteil, dass man gleichzeitig qualitative, quantitative und Strukturinformationen unter Reaktionsbedingungen erhalten kann. Handelt es sich bei den untersuchten Systemen um Reaktionen mit gasförmigen Reaktionspartnern, hat man mit der in den vorherigen Kapiteln beschriebene Methode SelpULCON [42] jetzt auch die Möglichkeit, die entsprechende Gaskonzentration, sofern das Gas NMR-aktiv ist, zu bestimmen. Jedoch können vor allem beim Einsatz gasförmiger Substanzen, je nach Versuchsdurchführung, praktische Probleme auftreten, die einen erheblichen Einfluss auf die Untersuchung hätten. Würde man z. B. das Experiment so durchführen, dass man im NMR-Röhrchen die Reaktionslösung vorlegt und den übrigen Raum mit dem Reaktionsgas befüllt, dann wäre auf der einen Seite die für die Reaktion verfügbare Gasmenge sehr begrenzt, und auf der anderen Seite erfolgt das Lösen des entsprechenden Gases im Reaktionsmedium allein durch Diffusion. Das Erreichen einer homogenen Gasverteilung im Reaktionsmedium findet so, wenn überhaupt, sehr langsam statt, d. h. es besteht die Gefahr einer unzureichenden Sättigung. Außerdem wäre hierbei die Gasnachlieferung allein auf das Gasreservoir im Kopfraum des Probenröhrchens beschränkt, so dass ein Gasverbrauch zwangsläufig auch eine Druckveränderung mit sich bringt. Untersuchungen unter stationären Bedingungen sind auf dieser Weise nicht möglich. Eine Lösung dieser Probleme kann über eine kontinuierliche Gasversorgung, die sowohl das Erreichen der Sättigungskonzentration erheblich beschleunigt, als auch das verfügbare Gasreservoir stark vergrößert, erfolgen. Dabei stellt die von Herrn Selent *et al.* konzipierte und nachfolgend beschriebene Gaseinleitungs- und -zirkulationsvorrichtung [27] (im folgenden Druckapparat genannt) eine solche kontinuierliche Gasversorgung bei Normal- oder erhöhtem Druck sicher und ermöglicht damit Reaktionsuntersuchungen unter stationären Bedingungen. Die entsprechende Reaktionslösung befindet sich dabei in einer NMR-Messzelle, die mit Gaseinleitungs- und Gasabführungskapillare ausgestattet ist. Bild 6.1 zeigt schematisch diese Vorrichtung. Die NMR-spektroskopische Messung erfolgt mit einem konventionellen NMR-Probenkopf in einem Probenröhrchen mit anwendungsspezifischem Durchmesser. Je nach Problemstellung kann dieses Röhrchen aus Glas (für Messungen unter Normaldruck [80]) oder aus Saphir (für Messungen bis 50 bar) bestehen. Die Anwendung eines Saphirröhrchens für die Druck-NMR-Spektroskopie wurde bereits von Roe beschrieben [81], jedoch dort ohne direkte Gasnachlieferung. Das in dieser Anordnung verwendete Saphirröhrchen ist im oberen Teil mit einem Titan- und Adapterflansch verschlossen. Im Falle der Glasröhrchen besitzen diese am oberen Ende ein Gewinde, und der Verschluss erfolgt mit einer entsprechenden Verschlusskappe. Jeder der Verschlussmechanismen wurde dabei so präpariert, dass über Edelstahlkapillaren, die bis ins obere Teil des Röhrchens reichen, eine kontinuierliche Gasversorgung gewährleistet ist. Dabei enthält eine koaxial außen geführte Edelstahlkapillare für die Gasableitung überschüssigen Gases nach dessen Durchtritt durch die Probenlösung (der sogenannte Rücklauf, 1/8") innen eine koaxial geführte Edelstahlkapillare für die Gaszuleitung (der sogenannte Vorlauf, 1/16").

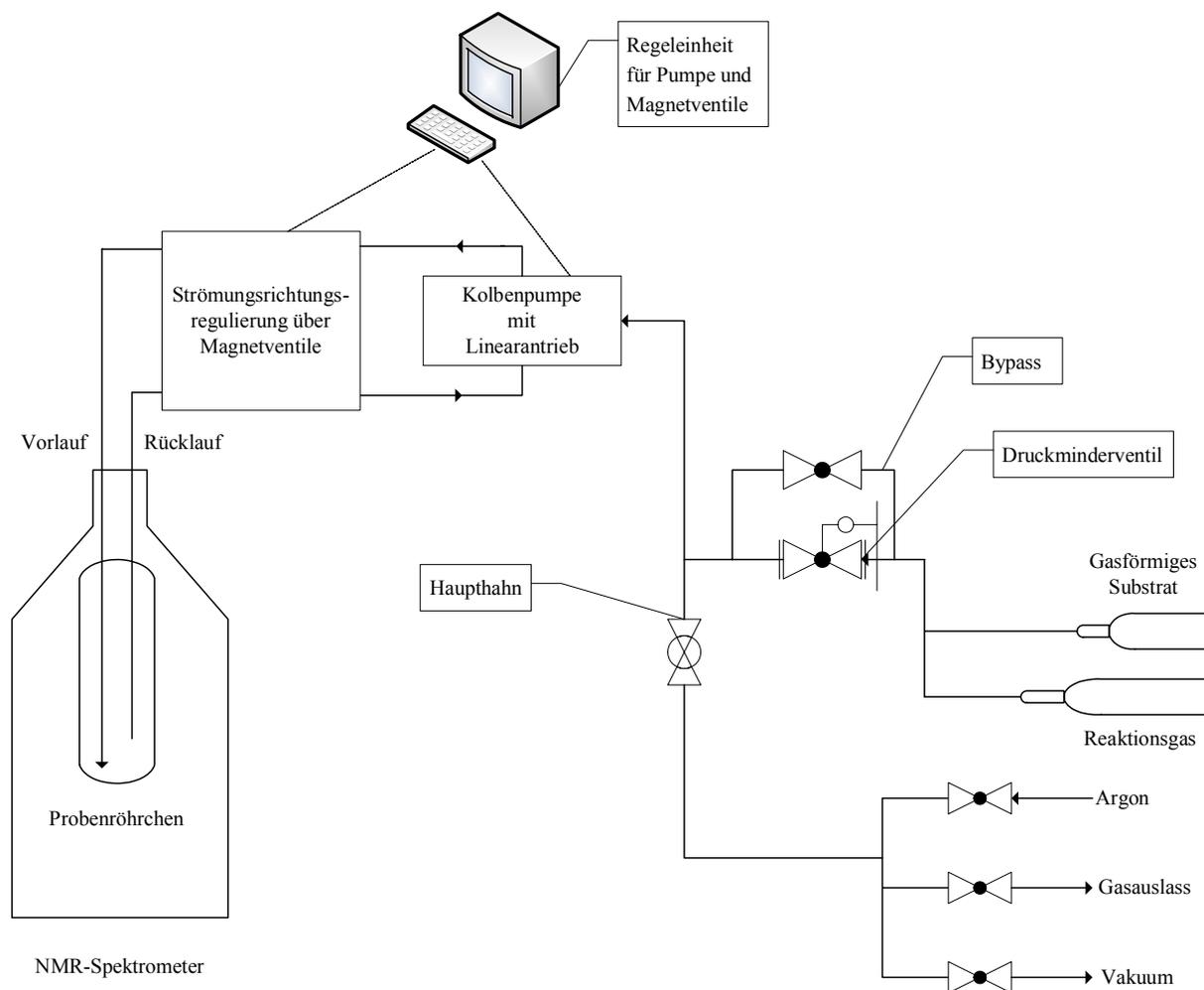


Bild 6.1: Schematische Darstellung der patentierten Gaseinleitungs- und -zirkulationsvorrichtung [27].

Grundsätzlich ist an dem Ende der jeweiligen Gaszuleitungskapillaren, welches in das Probenröhrchen führt, eine Kapillare aus Polymerkunststoff lösbar so angekuppelt, dass diese bis kurz über dem Boden des Probenröhrchens reicht. Die Länge der Kunststoffkapillare ist immer so bemessen, dass kein die Magnetfeldhomogenität beeinflussendes metallisches Material im relevanten Probenvolumen vorhanden ist. Die verwendeten Gaszuleitungskapillaren aus Polymerkunststoff sind an ihren Enden offen und bestehen aus einem geeigneten inerten Material (z. B. Polyetheretherketon oder Polytetrafluorethylen).

Die Edelmetallkapillaren besitzen jeweils eine Länge, die eine permanente Zu- und Abführung des Gases zum Proberöhrchen in Messposition im NMR-Spektrometer ermöglichen, und lassen sich über Kugelhähne schließen. Der Anschluss an die Gaseinleitungs- und -zirkulationsvorrichtung erfolgt dabei über diese Kugelhähne, die somit die Schnittstelle zwischen Probenröhrchen und Druckapparat darstellen. Durch Verwendung dieser Apparatur erfolgt der Gasstrom als Kreislaufführung richtungsgebunden durch die Probenlösung im NMR-Röhrchen, so dass das ständige Durchleiten des Gases durch die Lösung die gewünschte Sättigung aufrechterhält und eine Messung unter stationären Bedingungen ermöglicht. Ein möglicher Gasverlust bei diesem geschlossenen System kann nur bei Verbrauch durch eine chemische Reaktion in der Probenlösung auftreten. Dieses Vorgehen hat den entscheidenden Vorteil, dass die für die NMR-Messung nötige Gasmenge drastisch reduziert wird. Das Befüllen und Vorbereiten des NMR-Röhrchens wird in Kapitel 9.2.2.1 beispielhaft am Saphirröhrchen ge-

zeigt, und die anschließende Anwendung der Druckapparatur in Kapitel 9.2.2.3 beschrieben. Mögliche Nachteile der hier dargestellten Gaseinleitungs- und -zirkulationsvorrichtung, auf denen in den nachfolgenden Kapiteln mit entsprechenden Lösungsvorschlägen näher eingegangen wird, sind eine erschwerte Reinigung der Druckapparatur, sowie die Einschränkung zudosierbarer Substanzen über die Anlage, die ausschließlich gasförmig sein müssen.

6.2 Optimierung des Reinigungsprozesses

Es hat sich gezeigt, dass nach einem abgeschlossenen Experiment, mit der im vorherigen Kapitel beschriebenen Druckanlage, die Reinigung der Anlage, je nach eingesetzten Substanzen, schwierig sein kann. Z. B. war der Zustand der Druckapparatur nach einer durchgeführten Hydroformylierung eines But-2-Engemisches trotz mehrfachen Sekurierens nicht optimal, was sich anhand entsprechender Signale, die von Substanzen des vorherigen Experiments stammten, bei einem neuen Versuch zeigte. Zur Lösung dieses Problems wurde eigens hierzu ein Filtersystem entwickelt, welches in der Lage ist, flüchtige organische Substanzen schnell und effektiv zu entfernen. Dieses Filtersystem ist aus zwei Komponenten zusammengesetzt. Eine davon ist ein Reinigungsfilter bestehend aus einem 40 ml Edelstahl Probenentnahmezylinder, der mit gekörnter Aktivkohle gefüllt ist, wobei die Öffnungen des gefüllten Zylinders mit Watte verschlossen werden. Die zweite Komponente ist ein Leitungsfiter, der gesintertes Material mit Nennporengröße von $0,5\ \mu\text{m}$ beinhaltet, und dazu dient, ein Eindringen von Aktivkohlestäuben in die Druckanlage zu verhindern. Dieses Filtersystem wird nun anstelle der Messzelle (dem NMR-Probenröhrchen) an die Anlage installiert und eine ausreichende Zeit mit Inertgas (z. B. Argon) über die Anlage durchspült. Dabei wird als zusätzliche Sicherheit gegen das Eindringen von Stäuben in die Anlage dieses Filtersystem so betrieben, dass das Inertgas von unten nach oben (wird in Bild 6.2 durch den schwarzen Pfeil dargestellt), also zuerst durch den Reinigungs- und anschließend durch den Leitungsfiter, strömt.

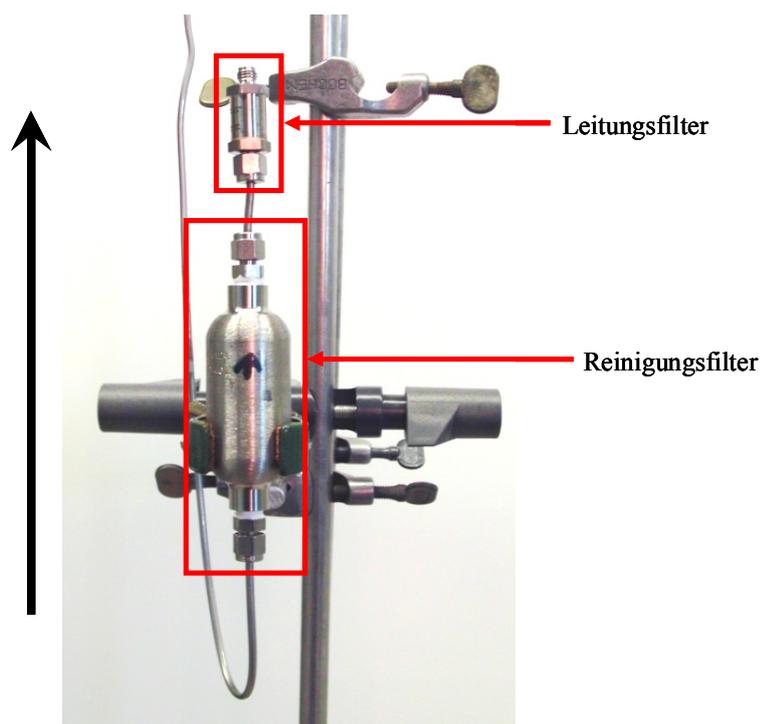


Bild 6.2: Entwickeltes Filtersystem zur Reinigung der Druckapparatur.

Die Anwendung dieses Filtersystems zeigte schließlich, dass der Reinigungsprozess erheblich verkürzt werden konnte.

6.3 Anlagenerweiterung zur gezielten Zudosierung flüssiger Medien

Die NMR-Spektroskopie kann hilfreiche Informationen für mechanistische und kinetische Studien liefern. Aus diesem Grund wird sie gern für in-situ Untersuchungen sowie Reaktionskontrollen eingesetzt [82]. Auch die in Kapitel 6.1 beschriebene Druckapparatur wurde für operando-NMR-spektroskopische Untersuchungen, vor allem bei Reaktionen unter Einsatz gasförmiger Substrate, entwickelt. Jedoch war zum gegenwärtigen Zeitpunkt eine gezielte Zudosierung von Flüssigkeiten nicht möglich. Für das im vorherigen Kapitel bereits genannte Beispiel der Hydroformylierung bedeutete dies, dass das Zudosieren des umzusetzenden Olefins nur möglich ist, wenn es gasförmig ist. Dies ist eine entscheidende Einschränkung bei der Anwendung der Druckapparatur. Dabei hat man für bestimmte Untersuchungen nicht immer die Möglichkeit, gasförmige Substrate einzusetzen. Bleibt man beim Beispiel der Hydroformylierung und möchte dort speziell die katalytische Reaktion terminaler Olefine untersuchen, dann wird hierzu gern das flüssige 3,3-Dimethyl-1-buten eingesetzt, da dieses Olefin, aufgrund der vorliegenden Struktur, nicht zu einer Doppelbindungsisomerisierung befähigt ist. Unter Anwendung der Druckapparatur müsste man dieses zusammen mit Lösemittel, Katalysator und Additiven vorlegen. Dies bedeutet allerdings auch, dass man auf diese Weise nicht die Möglichkeit hat zunächst nur die Präformierung des Katalysators und anschließend die Umsetzung des Olefins zum Aldehyd spektroskopisch zu untersuchen.

Ähnliche Probleme der Flüssigkeitsnachdosierung für chemische Reaktionen unter Verwendung der NMR-Spektroskopie wurden bereits von mehreren Arbeitsgruppen entsprechend ihren Anforderungen gelöst. Auch dort ging es jeweils um die Zugabe der flüssigen Reaktionskomponente zur vorgelegten Lösung im NMR-Röhrchen im Magneten unmittelbar vor dem Start der Messungen. Eine etablierte Technik hierbei ist, die Flüssigkeit über eine Spritze, die sich außerhalb des Magneten befindet, mittels pneumatischer Injektoren zuzugeben [83][84]. Eine ganze spezielle Variante ist dabei die so genannte „rapid injection nuclear magnetic resonance“ (RINMR). Die Zugabe des flüssigen Substrates erfolgt hier zwar auch über eine Spritze, um jedoch die Transportwege zu verkürzen befindet sich diese nicht außerhalb, sondern mit einer speziell konzipierten Injektionsvorrichtung innerhalb des Magneten oberhalb des 5 mm NMR-Röhrchens. Die Zugabe der Flüssigkeit erfolgt hier ebenfalls mit einem pneumatischen Injektor, wobei simultan hierzu die Aufnahme der NMR-Spektren automatisiert gestartet wird [85]. Eine weitere Variante der Flüssigkeitszudosierung, die auch die Möglichkeit bietet mehrere Flüssigkeiten zuzugeben, wird unter Verwendung eines speziellen Mikrodurchflusseinsatzes, der in einem regulären 5 mm NMR-Röhrchen eingesetzt wird, realisiert. Die Injektion der Flüssigkeiten in diesen Einsatz erfolgt abermals über Spritzen die sich außerhalb des Magneten befinden [86][87]. Eine relativ simple Methode, die keine besonderen Anforderungen an die Hardware stellt, wurden von Mix *et al.* publiziert [88]. Hier befindet sich die Flüssigkeit, die zugegeben werden soll, innerhalb einer Glaskapillare, die als Einsatz in einem regulärem 5 mm NMR-Röhrchen eingeführt wurde. Durch ein teilweises Herausziehen dieser Kapillare wird die darin befindliche Flüssigkeit in das NMR-Röhrchen, welches bereits die weiteren Reaktionskomponenten beinhaltet, entleert. Jedoch eignen sich diese genannten Techniken nicht für eine Flüssigkeitszudosierung mit der Gaseinleitungs- und -zirkulationsvorrichtung, da hier nach einer generellen Lösung, unabhängig vom Arbeitsdruck, gesucht wur-

de, die auch keine Umbauten an der Apparatur selber erforderlich macht. Schon aus Platzgründen ist der Anbau zusätzlicher Aggregate an der Druck-Messzelle (dem NMR-Röhrchen) nicht denkbar, weshalb die Kombination der beschriebenen Methoden mit der Gaseinleitungs- und -zirkulationsvorrichtung nicht praktikabel ist. Als alternative Lösung hat sich somit der Einsatz einer sogenannten Probenschleife, die zwischen Druckapparatur und NMR-Probenröhrchen geschaltet wird, gezeigt. Diese Probenschleife wird dabei an einem 4-Wegehahn angeschlossen und, wie in Bild 6.3 schematisch dargestellt, betrieben.

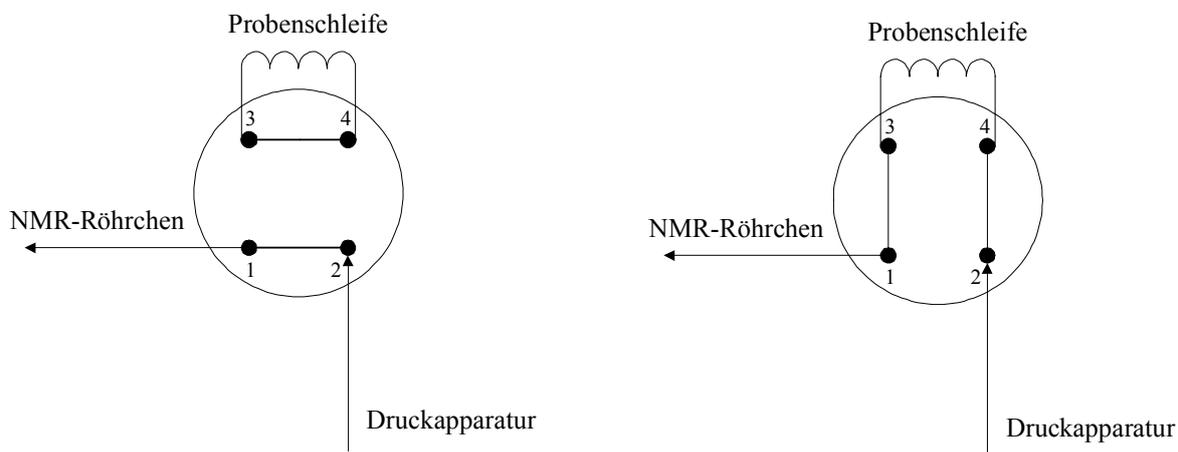


Bild 6.3: Beladene und einsatzbereite Probenschleife an einem 4-Wegehahn. Links: Probenschleife in sich geschlossen. Rechts: Gezieltes Entleeren der Probenschleife.

Der Griff des 4-Wegehahns kann dabei in zwei Positionen gestellt werden. Bei der in Bild 6.3 links gezeigten Position ist die beladene und einsatzbereite Probenschleife in sich geschlossen (für das Befüllen der Probenschleife siehe Kapitel 9.2.2.2) und die Druckapparatur ist mit dem NMR-Röhrchen, wie auch schon in Kapitel 6.1 beschrieben, verbunden, so dass in diesem Fall das Gas von der Druckapparatur direkt in das NMR-Röhrchen gelangt. Bild 6.3 rechts zeigt jetzt die zweite mögliche Einstellung des Probenschleifensystems. Dort wird nun der Gasfluss von der Druckapparatur ausgehend zunächst in die Probenschleife und dann weiter in das NMR-Röhrchen geleitet, so dass mit dem Gasfluss die Flüssigkeit aus der Probenschleife über die Gaszufuhrkapillare in das NMR-Röhrchen transportiert wird. Der dabei auf den Gasfluss wirkende Widerstand, der von der Flüssigkeit ausgeht, führt zu einem Ansteigen des Drucks im Vorlauf. Dieser Widerstand ist in erster Linie abhängig von der Viskosität der Flüssigkeit. Nachdem der überwiegende Teil der Flüssigkeit in das Röhrchen gelangt ist, fällt der Druck im Vorlauf wieder auf seinen Anfangswert. Der Druck im Vorlauf dient damit als Überwachungsfunktion für ein erfolgreiches Zudosieren der Flüssigkeit. Dieses gesamte System aus Probenschleife und 4-Wegehahn wird dabei an den Kugelhahn der Gaszufuhrkapillare (Vorlauf) installiert (dies entspricht dabei dem kürzesten möglichen Weg für die Flüssigkeit ins NMR-Röhrchen). In Bild 6.4 wird das installierte Probenschleifensystem gezeigt.

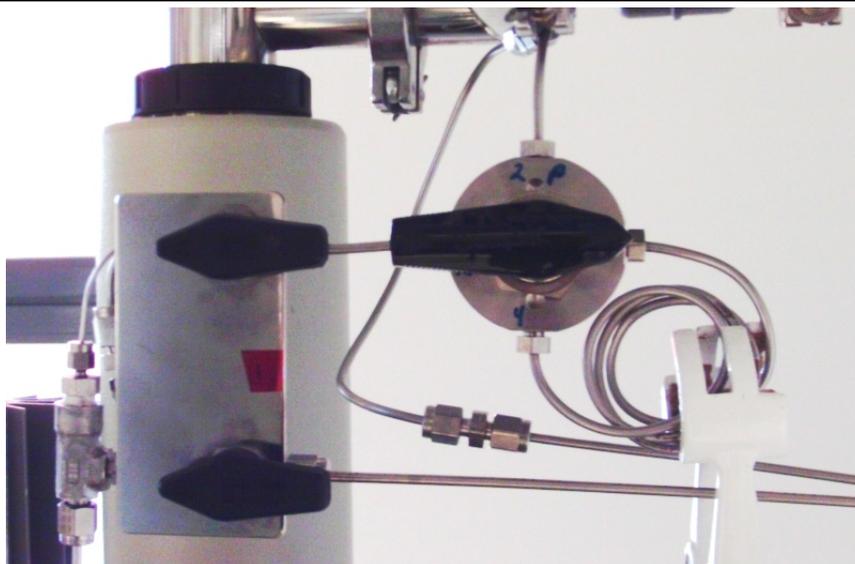


Bild 6.4: System aus Probenschleife und 4-Wegehahn das am Kugelhahn des Vorlaufes installiert ist.

Bei der aus einer 1/8" Edelstahlkapillare hergestellten Probenschleife (in Bild 6.4 abgebildet) wurde das maximale Fassungsvermögen ohne 4-Wegehahn ermittelt. Dies erfolgte über Massedifferenzbestimmung von der vollständig mit Wasser gefüllten zur leeren Probenschleife. Über die Dichte des Wassers lässt sich dann das maximale Volumen der Probenschleife berechnen, welches im konkreten Fall 1,8 mL beträgt (Prinzipiell sind auch andere Volumina denkbar, jedoch erfolgt die Beschränkung durch das Röhrchenvolumen). Bei einem Funktionstest außerhalb des NMR-Spektrometers wurde das Probenschleifensystem, wobei die Probenschleife vollständig mit einer Testsubstanz gefüllt war, an die Druckapparatur und dem 10 mm NMR-Glasröhrchen angeschlossen. Die Druckapparatur inklusive NMR-Röhrchen wurden evakuiert und anschließend mit 1 bar Argon geflutet. Nach Einschalten der Druckapparatur (wobei die Probenschleife zunächst noch geschlossen blieb) floss ein stetiger Argonstrom mit definierter Strömungsgeschwindigkeit durch das ganze System. Nach Umschalten des 4-Wegehahns zum Entleeren der Probenschleife wurde schließlich visuell das Einfließen der jeweiligen Testsubstanz in das Probenröhrchen kontrolliert. Die folgende Tabelle 6.1 fasst die ermittelten Daten der durchgeführten Versuche zusammen. Die Daten lassen den erwarteten Zusammenhang zwischen Viskosität, Strömungsgeschwindigkeit, Vor- und Rücklaufdruckdifferenz und Einlaufzeit erkennen. Dabei bestehen zwischen diesen vorgenannten Parametern näherungsweise lineare Zusammenhänge. Diese Versuche zeigen deutlich den im oberen Text bereits angesprochenen Einfluss der Viskosität auf das Einfließverhalten der eingesetzten Substanz beim Anwenden der Probenschleife, und stellen, zumindest bis zu einer Viskosität von 1,074 mPa·s, eine einwandfreie Funktion des Probenschleifensystems sicher. Im nächsten Schritt wurde der Einsatz des Probenschleifensystems unter Druck (20 bar) untersucht. Hierzu wurde im Saphirröhrchen deuteriertes Chloroform als Lösemittel zusammen mit einer definierten Masse Toluol als Referenzsubstanz (hier fungieren die Aromatensignale als Referenzsignale) für die halbquantitative Auswertung vorgelegt. Als Testsubstanz für die Probenschleife diente n-Hexan (Viskosität^[55]_{25°C}: 0,294 mPa·s), wobei die Menge in der Probenschleife über die Masse bestimmt wurde.

Tabelle 6.1: Testsubstanzen inklusive Eckdaten der ersten Versuche mit Einsatz des Probenschleifensystems

Testsubstanz	Gasstrom	Maximale Druckdifferenz	Einlaufdauer	Viskosität (25°C) ^[55]
	mL·min. ⁻¹	zwischen Vor- und Rücklauf		
Methanol	1	0,08	7	0,544
Ethanol	1	0,2	11	1,074
	5	1,0	8	

Der Anschluss von Saphirröhrchen und Probenschleifensystem an die Druckapparatur erfolgte wie oben bereits beschrieben. Es wurde zunächst ein ¹H-NMR-Spektrum von Lösemittel und Referenz ohne Gaszugabe aufgenommen. Schließlich erfolgte das Aufdrücken von Synthesegas in zwei Schritten (1. auf 10 bar, 2. auf 20 bar). Dabei betrug die Gasströmungsgeschwindigkeit durch das ganze System 1 ml min⁻¹. Nach jedem Schritt wurde wieder ein Protonenspektrum aufgenommen, wobei man deutlich das Lösen des Wasserstoffs im Medium anhand des H₂-Signals bei ca. 4,34 ppm erkennen konnte. Anschließend erfolgte ein Öffnen des Probenschleifenkanals durch umstellen des Griffs am 4-Wegehahn, und quasi simultan dazu das Starten einer Protonenspektrenserie, wobei alle 30 Sekunden ein neues Spektrum aufgenommen wurde. Anhand der für n-Hexan typischen Signale ließ sich das Einfließen der Substanz ins Röhrchen verfolgen, und für die quantitative Bestimmung diente das Signal bei ca. 1,01 ppm. Bild 6.5 zeigt das entsprechende Zeitprofil bezüglich des Einfließens von n-Hexan unter den angegebenen Bedingungen.

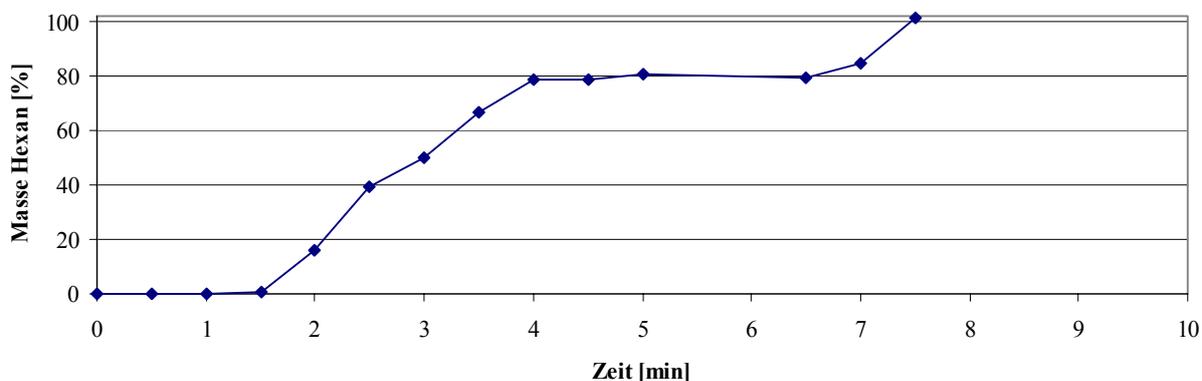


Bild 6.5: Zeitprofil des Funktionstests der Probenschleife unter Druckreaktionsbedingung (20 bar Synthesegas). Testsubstanz in der Probenschleife war n-Hexan (die Massebestimmung erfolgte anhand der Signale bei 1,01 ppm). Für die halbquantitative Auswertung fungierten die aromatischen Protonen einer definierten Menge Toluol als Referenz in Chloroform-d₁. Für die Erstellung des Zeitprofils wurde eine Protonenspektrenserie von 16 Einzelspektren mit einem zeitlichen Abstand von 30 Sekunden aufgenommen.

Wie diese Graphik zeigt, traten die ersten n-Hexan zuzuordnenden Signale nach einer „Totzeit“ von ca. 1,5 Minuten nach Öffnen des Probenschleifenkanals auf. In den folgenden 2,5 Minuten floss diese Testsubstanz dann kontinuierlich ins NMR-Röhrchen, so dass nach dieser besagten Zeit ca. 80% des Probenschleifeninhalts ins

Saphirröhrchen gelangt ist. Nach wiederum 2,5 Minuten erfolgte ein Nachlaufen der restlichen Testsubstanz ins Röhrchen. Grund hierfür könnte eine Gasblase in der Substanz innerhalb der Probenschleife sein, was gemäß der Empfehlung zur Befüllung der Probenschleife (Kapitel 9.2.2.2) nicht ausgeschlossen werden kann. Nach einer Gesamtzeit von ca. 8 Minuten war die Probenschleife schließlich vollständig entleert, so dass bei ausreichend langsamen Reaktionen diese Einlaufzeit tolerierbar ist. Da die Datenaquisition bei der in-situ NMR-Spektroskopie meist selber eine entsprechend längere Zeit in Anspruch nimmt, wird der scheinbare Nachteil einer mehrminütigen Einlaufzeit zusätzlich relativiert. Darüberhinaus konnte bei diesem Versuch, womöglich aufgrund der „geringen“ Viskosität der Testsubstanz kombiniert mit dem hohen Betriebsdruck in der Druckapparatur, keine signifikante Druckdifferenz beobachtet werden.

Die erfolgreiche Verwendung des Problemschleifensystems, welches die Einsatzmöglichkeit der Druckapparatur erheblich erweitert, wird anhand zweier konkreter Anwendungsbeispielen gezeigt (Kapitel 6.4.3 und 6.4.4).

6.4 Anwendungsbeispiele

Nachfolgend werden Anwendungsbeispiele, die eine Kombination der in dieser Arbeit entwickelten Methode SelPULCON [42] mit der am Anfang des Kapitels vorgestellten Gaseinleitungs- und -zirkulationsvorrichtung [27] darstellen, gezeigt. Diese Kombination bietet, wie bereits beschrieben, die Möglichkeit Gaskonzentrationen, z. B. zur Bestimmung von Aktivierungsparametern chemischer Reaktionen mit Gasbeteiligung, zu ermitteln. Darüber hinaus wird anhand von Anwendungsbeispielen die Anlagenerweiterung mit dem Probenschleifensystem, die eine nachträgliche Zudosierung flüssiger Substanzen ermöglicht, demonstriert.

6.4.1 Sättigungskurve als Funktionsnachweis

Anhand von Sättigungskurven lassen sich spezifische Parameter im Hinblick auf die Transporteigenschaften für definierte Gas-Flüssig-Systeme (z. B. Wasserstoff in organischen Lösemitteln) bestimmen. Diese sind von hoher Relevanz, wenn kinetische Berechnungen anhand des Gasverbrauchs (z. B. Wasserstoff) durchgeführt werden. Rein intuitiv wird dies sofort verständlich, wenn man bedenkt, dass für eine Reaktion das Gas aus der Gasphase in die Reaktionslösung zum aktiven Katalysator gelangen muss. Dabei lässt sich die Rate der physikalischen Absorption eines Gases in eine Flüssigkeit ohne anschließende chemische Reaktion anhand der Gleichung

$$c(t) = c^* \cdot (1 - e^{-k_L a t}) \quad (6.1)$$

berechnen, bei der k_L dem physikalischen Massentransfer-Koeffizienten, a die Phasengrenzfläche, c^* die Sättigungsgaskonzentration und c die Gaskonzentration zum Zeitpunkt t darstellt. Anhand experimentell ermittelter Daten lassen sich unter Verwendung der Funktion (6.1) die Sättigungskonzentration c^* und der Parameter $k_L \cdot a$ für die vorgewählten Bedingungen ermitteln. Dabei ist dieser $k_L \cdot a$ Parameter entscheidend bei kinetischen Auswertungen, die sich am entsprechenden Gasverbrauch während der chemischen Reaktion orientieren. Als Faustregel gilt hier, dass die Gasabsorption im flüssigen Medium und damit der $k_L \cdot a$ Parameter, ungefähr zehnmal größer sein sollte als der Gasverbrauch durch die nachfolgende chemische Reaktion (die Reaktionsrate), um so Diffusionseffekte auszuschließen [89].

Für einen ersten Funktionsnachweis bei der Kombination der Methode SelPULCON mit der Gaseinleitungs- und -zirkulationsvorrichtung wurde eine entsprechende Sättigungskurve von Wasserstoff in undeutertem Methanol, welches ca. 5 Vol-% Methanol- d_4 enthält, bei 25°C bestimmt. Dazu wurde ca. 5 mL dieses Lösemittels in dem im Kapitel 6.1 beschriebenen 5 mm Glasröhrchen vorgelegt (ein allgemeines Befüllen dieser Röhrchen wird im Kapitel 9.2.2.1 beschrieben). Zur Ermittlung der zeitabhängigen Wasserstoffabsorption wurde dieses Gas bei einem Druck von 1,15 bar und mit einem Volumenstrom von 1 mL·Min.⁻¹ kontinuierlich durch die Lösung geleitet, wobei alle 10 Sekunden der Gasstrom gestoppt und ein ¹H-NMR-Spektrum, entsprechend der beschriebenen Methode SelPULCON (Kapitel 4), aufgenommen wurde. Bild 6.6 zeigt die aus diesen Daten ermittelte Sättigungskurve. Die Berechnung der jeweiligen Wasserstoffkonzentration erfolgte gemäß der Methode SelPULCON, wobei die erhaltenen Werte, unter Annahme eines linearen Zusammenhangs zwischen Gasdruck und gelöster Gaskonzentration entsprechend dem Henryschen Gesetz, auf einen Gasdruck von 1 bar extrapoliert wurden. Anhand dieser ermittelten Wasserstoffkonzentrationen konnte über ein entsprechendes Fitten der Funktion (6.1) für die oben genannten Bedingungen ein $k_L \cdot a$ Parameter von $(0,019 \pm 0,001) \text{ s}^{-1}$, sowie eine Sättigungskonzentration von $(3,21 \pm 7 \cdot 10^{-2}) \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, die gemäß der Ergebnisse in Kapitel 5.2.1 auch erwartet wurde, bei einem Determinationskoeffizienten von 0,9819 bestimmt werden.

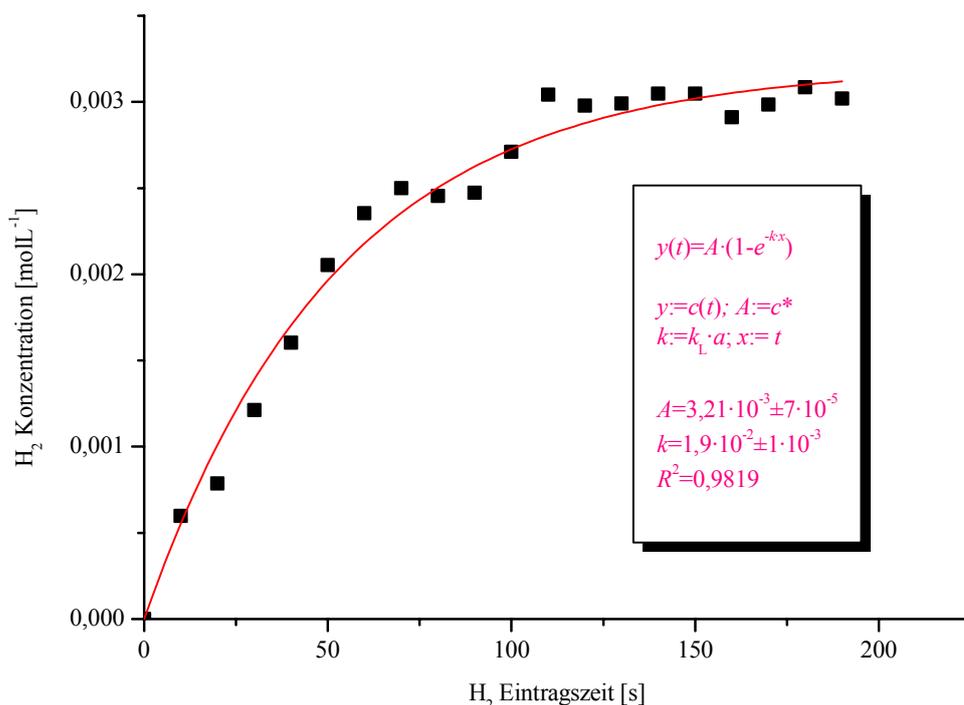


Bild 6.6: Lösen von Wasserstoff (extrapoliert auf 1 bar) in Methanol, welches ca. 5 Vol-% Methanol- d_4 enthält, im 5 mm NMR-Glasröhrchen bei 25°C unter Einsatz der Druckapparatur mit einem Volumenstrom von 1 mL Min.⁻¹. Jedes Spektrum wurde mit einem Scan und einer Akquisitionszeit von ca. 2,7 s aufgenommen.

(Auswertung der Daten mit der Software Origin 8G.0. 63.988 SR6 v8.0988)

6.4.2 Kinetische Untersuchung ausgewählter Hydrierreaktionen

Die Hydrierung eines Diolefinkomplexes zum Solvenskomplex stellt formal eine Folgereaktion jeweils zweiter Ordnung dar. Bisher wurde zur Bestimmung der interessierenden Geschwindigkeitskonstante unter isobaren Bedingungen gearbeitet [90][91]. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Hydrierung der ersten Doppelbindung. Die Hydrierung des zunächst gebildeten Cyclooctens (COE) verläuft sehr schnell, so dass ein vermuteter intermediärer Cyclooctenkomplex nicht zu detektieren ist. Aus diesem Grund lässt sich der Reaktionszyklus für die kinetische Auswertung auf eine Reaktionssequenz mit einem Reaktionsschritt reduzieren. Bild 6.7 veranschaulicht dies am Beispiel der Hydrierung des 1,5-Cyclooctadiens (COD). Wird die Reaktion unter isochoren Bedingungen mit gesättigten Wasserstofflösungen durchgeführt, besteht ebenfalls die Möglichkeit die Reaktion zweiter Ordnung auf eine Reaktion pseudo-erster Ordnung zu reduzieren. Dies ist dann gegeben, wenn das Diolefin stets im Überschuss vorliegt, so dass der aus der stöchiometrischen Reaktion entstehende Solvenskomplex sehr schnell mit dem freien Diolefin direkt wieder zum Diolefinkomplex reagiert. Während unter isobaren Bedingungen also die Wasserstoffkonzentration konstant ist, ist es unter genannten Bedingungen die Konzentration an zu hydrierendem Diolefinkomplex. Da man so die Konzentration des Diolefinkomplexes während der gesamten Reaktion als konstant betrachten kann, lässt sich die nach zweiter Ordnung ablaufende Reaktion unter isochoren Bedingungen auf eine Reaktion pseudo-erster Ordnung reduzieren.

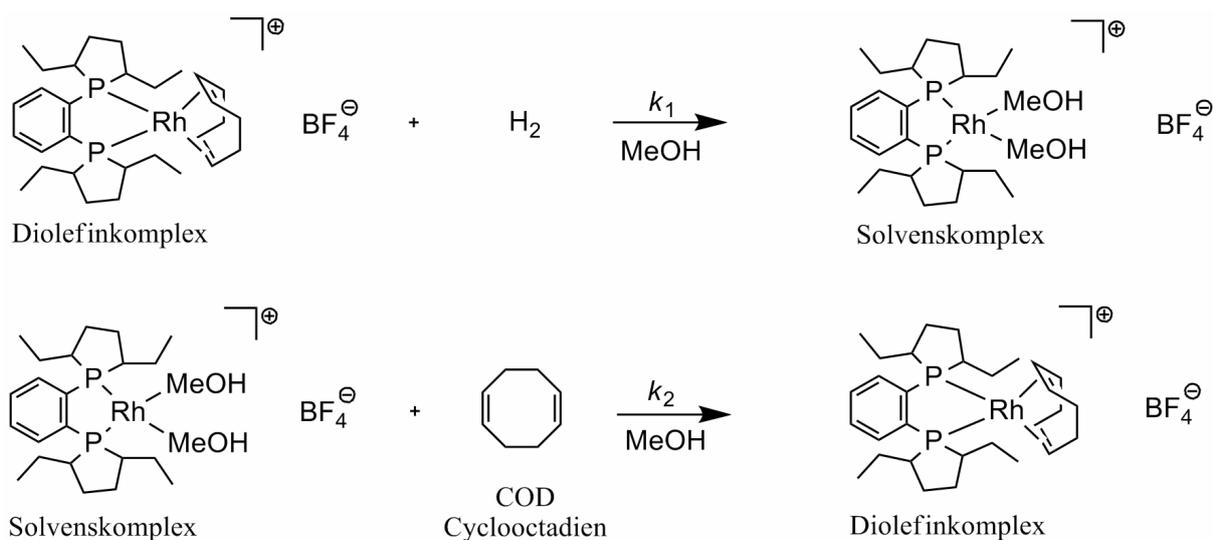


Bild 6.7: Schematische Darstellung der Hydrierung von COD (im Überschuss vorliegend) zur kinetischen Analyse.

Frau König aus der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Heller am Leibniz-Institut für Katalyse e. V. in Rostock beschäftigt sich in ihrer Promotionsarbeit mit der kinetischen Analyse solch homogener katalysierter Hydrierungsreaktionen. Dazu hat sie Simulationen hinsichtlich der Hydrierung von Diolefinkomplexen unter den Bedingungen gesättigter Wasserstofflösungen und großen Diolefin-Überschusses auf der Basis experimenteller Daten durchgeführt, die den oben genannten Sachverhalt bestätigten. Die reaktionsbedingte Abnahme der Wasserstoffkonzentrationen lässt sich also durch folgende Gleichung beschreiben:

$$y(t) = a + b \cdot e^{-k't}, \quad (6.2)$$

wobei y die Wasserstoffkonzentration zum Zeitpunkt t , k' die Pseudogeschwindigkeitskonstante, b die Sättigungskonzentration des Wasserstoffs und a einem Offset-Faktor entspricht. Durch Dividieren der Pseudogeschwindigkeitskonstante durch die Katalysatorkonzentration erhält man letztendlich k_1 . Für das System $[\text{Rh}(\text{Et-DuPhos})(\text{COD})][\text{BF}_4]$ (Bild 6.7), worin „Et-DuPhos“ 1,2-Bis-(2,5-diethylphospholano)benzol bedeutet, ist ein k_1 -Wert von $0,142 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$, sowie für das System $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{COD})][\text{BF}_4]$, mit „DIPAMP“ für 1,2-Bis-(*o*-methoxy-phenyl-phenylphosphino)-ethan, ein k_1 -Wert von $0,0142 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ publiziert [90][92]. Um diese Literaturangaben mit der hier vorgestellten NMR-Methode zu verifizieren, wurde die entsprechende Reaktion mit beiden Systemen in dem im Kapitel 6.1 beschriebenen 5 mm Glasröhrchen als Reaktions- und Messzelle und unter Einsatz der Gaseinleitungs- und -zirkulationsvorrichtung durchgeführt (Für Befüllen des Röhrchens und Anwendung der Druckapparatur siehe Kapitel 9.2.2.1 bzw. 9.2.2.3). Während der jeweiligen Reaktion wurde in-situ die Wasserstoffkonzentration zeitaufgelöst gemäß der beschriebenen Methode SelpULCON (Kapitel 4) bestimmt, um anschließend aus diesen Daten über einen nichtlinearen Fit mit der Funktion (6.2) die zugehörige Geschwindigkeitskonstante zu bestimmen. Bild 6.8 zeigt den experimentell bestimmten Wasserstoffverbrauch unter Verwendung des Systems $[\text{Rh}(\text{Et-DuPhos})(\text{COD})][\text{BF}_4]$ in Methanol (enthält ca. 5 Vol-% Methanol- d_4).

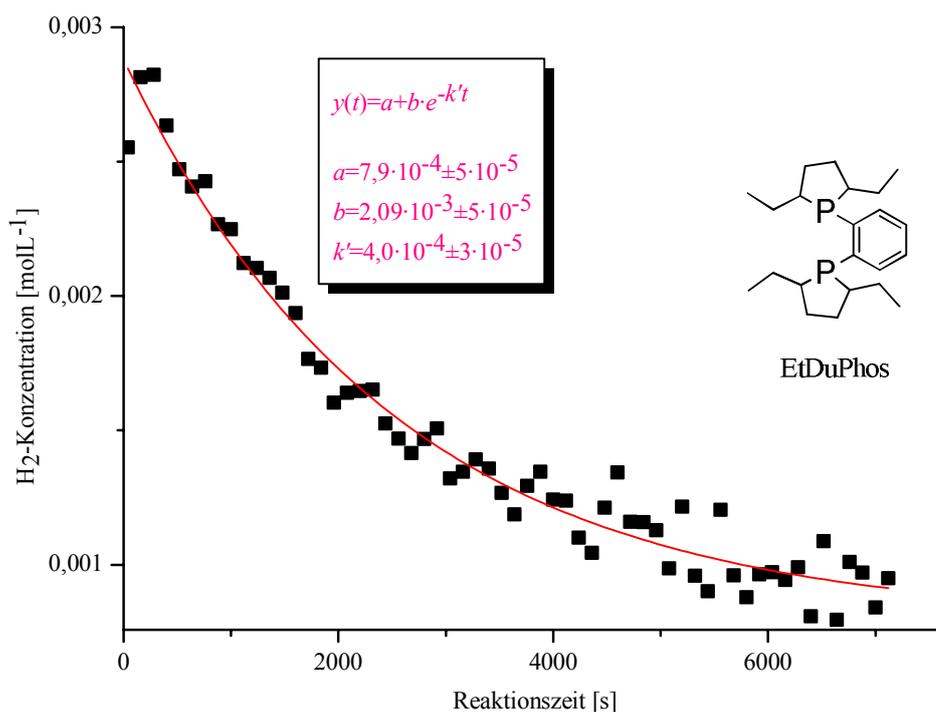


Bild 6.8: Abnahme der Wasserstoffkonzentration bei der Hydrierung von COD mit dem System $[\text{Rh}(\text{Et-DuPhos})(\text{COD})][\text{BF}_4]$ in Methanol (enthält ca. 5 Vol-% Methanol- d_4). (Experimentelle Bedingungen: Reaktionstemperatur 25°C . Auswertung der Daten mit der Software Origin 8G.0. 63.988 SR6 v8.0988)

Der Quotient aus der ermittelten Pseudogeschwindigkeitskonstanten $k' = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ und der eingesetzten Katalysatorkonzentration $c_{\text{Katalysator}} = 2,488 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ stellt schließlich den k_1 -Wert für dieses System dar, der im

dargestellten Experiment einen Wert von $k_1=0,16 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ annimmt. Analog hierzu zeigt Bild 6.9 den experimentell ermittelten Wasserstoffverbrauch unter Verwendung des Systems $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{COD})][\text{BF}_4]$ in Methanol (enthält ca. 5 Vol-% Methanol- d_4). Die entsprechende Division der Pseudogeschwindigkeitskonstanten $k^*=1,17\cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ durch die eingesetzte Katalysatorkonzentration $c_{\text{Katalysator}} = 6,81\cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ergibt hier schließlich einen k_1 -Wert von $0,017 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$.

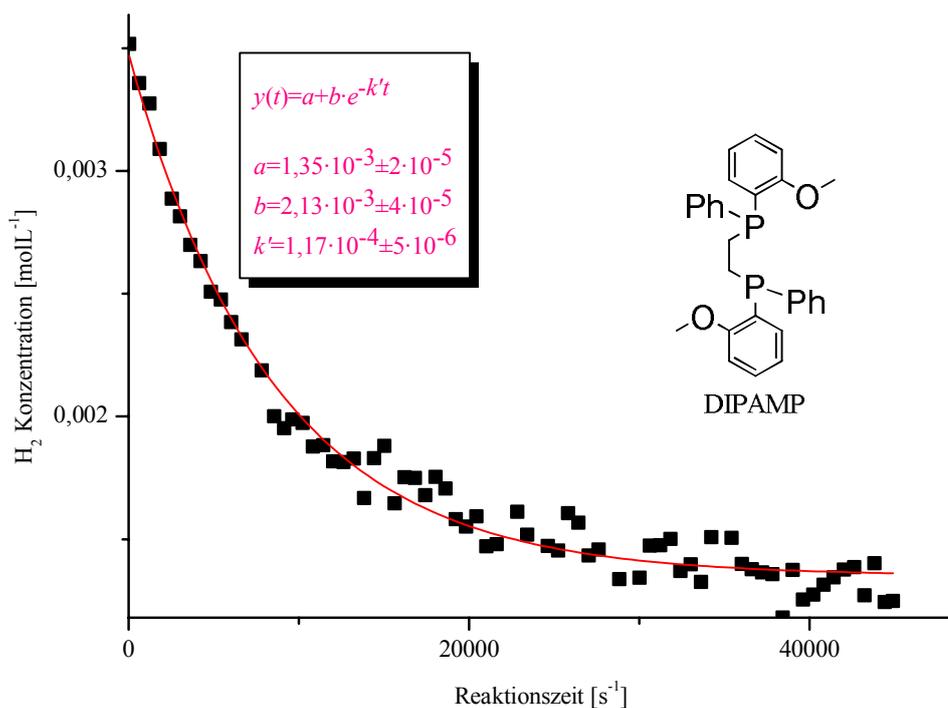


Bild 6.9: Abnahme der Wasserstoffkonzentration bei der Hydrierung von COD mit dem System $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{COD})][\text{BF}_4]$ in Methanol (enthält ca. 5 Vol-% Methanol- d_4). (Experimentelle Bedingungen: Reaktionstemperatur 25°C . Auswertung der Daten mit der Software Origin 8G.0. 63.988 SR6 v8.0988)

Anhand beider Graphiken erkennt man deutlich, dass im niedrigen Konzentrationsbereich die Datenpunkte stärker streuen. Der Grund hierfür ist die geringere Signalintensität und das damit verbundene schlechtere S/N-Verhältnis. Diese Tatsache spricht für eine insgesamt große Anzahl an Datenpunkten, die während des Experiments aufgenommen werden sollten um dieser Streuung entgegenzuwirken. Dies impliziert allerdings auch, dass die Reaktion nicht zu schnell ablaufen sollte, was generell eine Bedingung für die in-situ NMR-Spektroskopie darstellt. Weiterhin muss bei diesen Experimenten berücksichtigt werden, dass das Modell (6.2) nicht die Nachdiffusion von Wasserstoff aus der Gas- in die Flüssigphase während der Reaktion berücksichtigt. Die dadurch bedingten Veränderungen der Wasserstoffkonzentrationen erschweren die exakten Rückschlüsse hinsichtlich des reaktionsbedingten H₂-Verbrauchs. Dies könnte der Grund für die Abweichungen der ermittelten k_1 -Werte zu den erwarteten Werten sein (für das System $[\text{Rh}(\text{Et-DuPhos})(\text{COD})][\text{BF}_4]$: k_1 (erwartet): $0,14 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$; k_1 (ermittelt): $0,16 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$; für das System $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{COD})][\text{BF}_4]$: k_1 (erwartet): $0,014 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$; k_1 (ermittelt): $0,017 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$).

$\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$). Selbstverständlich kommt dieser Nachdiffusionsbeitrag bei einer langsamen Reaktion stärker zum Tragen als bei einer schnelleren, was die größere Abweichung beim System $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{COD})][\text{BF}_4]$ erklären würde.

6.4.3 In-situ Untersuchung der homogen katalysierten Hydrierung von Zimtaldehyd zu Zimtalkohol

Die homogen katalysierte Hydrierung von u. a. Nitrobenzol zu Anilin oder Zimtaldehyd zu Zimtalkohol ist Teil der Dissertation von Herrn Wienhöfer aus der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Beller am Leibniz-Institut für Katalyse e. V. in Rostock [93]. Dabei kommt ein eisenbasierter Katalysator mit der Formel $[\text{FeF}(\text{T2})][\text{BF}_4]$ zum Einsatz, wobei T2 der tetradentate Phosphorligand (Tris(2-(diphenylphosphino)phenyl)-phosphin) ist.

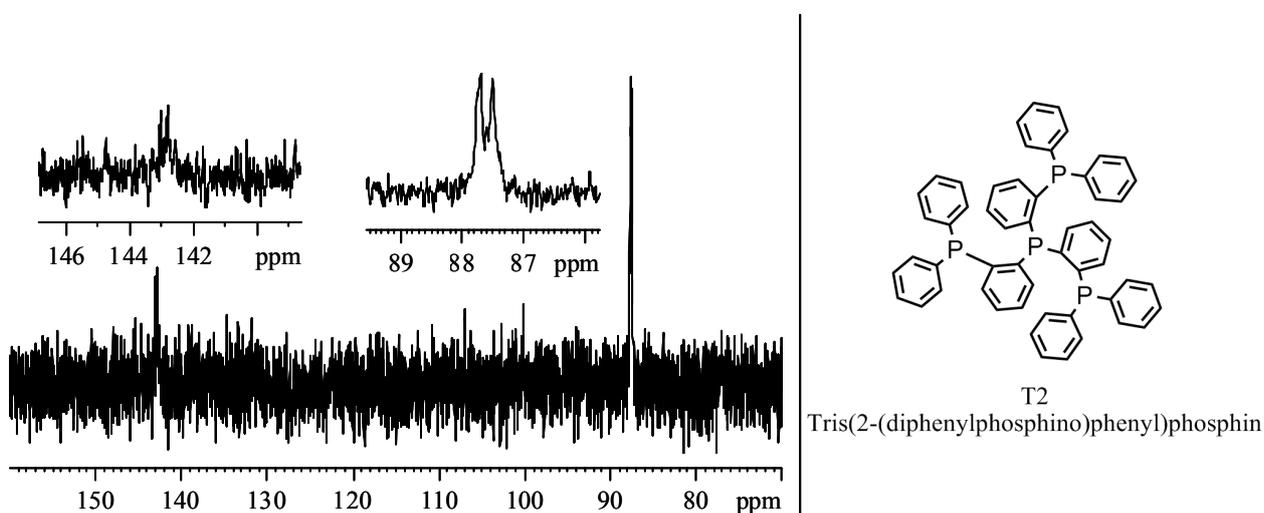


Bild 6.10: Links: Liganden-Phosphorsignale ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$) der Katalysatorspezies $[\text{FeH}(\text{H}_2)(\text{T2})]^+$ nach Aufdrücken von 20 bar H_2 . Rechts: Strukturformel des T2-Liganden.

(Experimentelle Bedingungen: T : 25°C; 10 mm Saphirröhrchen; unselektive Impulse mit 30° Flipwinkel inverse gated; NS: 256; RG: 46341; TD und SI: 32k; SWH: 56497 Hz; SFO1: 161,9836917 MHz; DI: 1,0 s; Apodization: exponentiell abfallende Funktion mit 2 Hz Linienverbreiterungsfaktor).

Um zusätzliche Informationen zum katalytischen Zyklus dieser Hydrierung zu erhalten, wurden, in Kooperation mit Herrn Wienhöfer in-situ NMR-Untersuchungen unter Reaktionsbedingungen durchgeführt. Untersucht wurden in diesem Zusammenhang die Katalysatorspezies ausgehend vom Precursor, die Bildung der Spezies $[\text{FeH}(\text{H}_2)(\text{T2})]^+$ in der H_2 -Atmosphäre, sowie das Verhalten während bzw. nach der Substratzugabe. Für diesen Fall kommt die in Kapitel 6.1 beschriebene Druckapparatur inklusive des in Kapitel 6.3 beschriebenen Proben-schleifensystems für die gezielte Substratzudosierung zum Einsatz (das Befüllen der Proben-schleife wird in Kapitel 9.2.2.2 beschrieben). Bei dem zu hydrierenden Modell-Substrat handelt es sich um Zimtaldehyd, welcher auf diese Weise zu Zimtalkohol umgesetzt wird. Der Katalysator-Precursor $[\text{FeF}(\text{T2})][\text{BF}_4]$ wird im NMR-

Saphirröhrchen unter Argonatmosphäre zusammen mit ca. 1 μL Trifluoressigsäure und Tetrahydrofuran- d_8 als Lösemittel vorgelegt (Kapitel 9.2.2.1 beschreibt das Befüllen des Saphirröhrchens). Die Druckapparatur wird, wie in Kapitel 9.2.2.3 beschrieben, vorbereitet. Die in-situ Untersuchung des Katalysators erfolgt hierbei über den Phosphorliganden mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ Spektren, d. h. die Phosphorsignale fungieren somit als „Sonden“, die entscheidende Katalysatorinformationen liefern können. Die Ausgangsverbindung, also der kationische Komplex $[\text{FeF}(\text{T2})]^+$, ist paramagnetisch, so dass aufgrund der sehr schnellen Relaxationsprozesse keine Phosphorsignale zu erkennen sind. Die Zugabe des Wasserstoffs führt nun zur Präformierung des Katalysators, so dass sich die nicht paramagnetische Spezies $[\text{FeH}(\text{H}_2)(\text{T2})]^+$ bildet. Infolge dessen zeigen sich nun Phosphorsignale im Spektrum, wie man im Bild 6.10 erkennen kann. Dabei zeigt das Spektrum, wie erwartet, zwei Signale. Ein Signal bei ca. 87,6 ppm (Dublett) sowie eins bei ca. 142,9 ppm (Quadruplett). Mittels Erwärmen lässt sich die Bildung dieser Spezies noch forcieren. Dies belegt rein qualitativ Bild 6.11. Spektrum A entspricht dabei Bild 6.10, d. h. erscheinende Signale im Spektrum direkt nach Aufdrücken und Lösen des Wasserstoffs bei 25°C. Das Spektrum B umfasst dagegen zusätzlich noch ein Aufheizen der Lösung auf 120°C mit anschließendem Abkühlen bis auf 60°C, wobei der direkte Vergleich beider Spektren jetzt zeigt, dass die Signalintensitäten bei B deutlich zugenommen haben. Das Erwärmen beschleunigt, wie bereits gesagt, den Prozess zur Bildung der Spezies $[\text{FeH}(\text{H}_2)(\text{T2})]^+$, wobei diese, auch bei Temperatursenkung, noch erhalten bleibt.

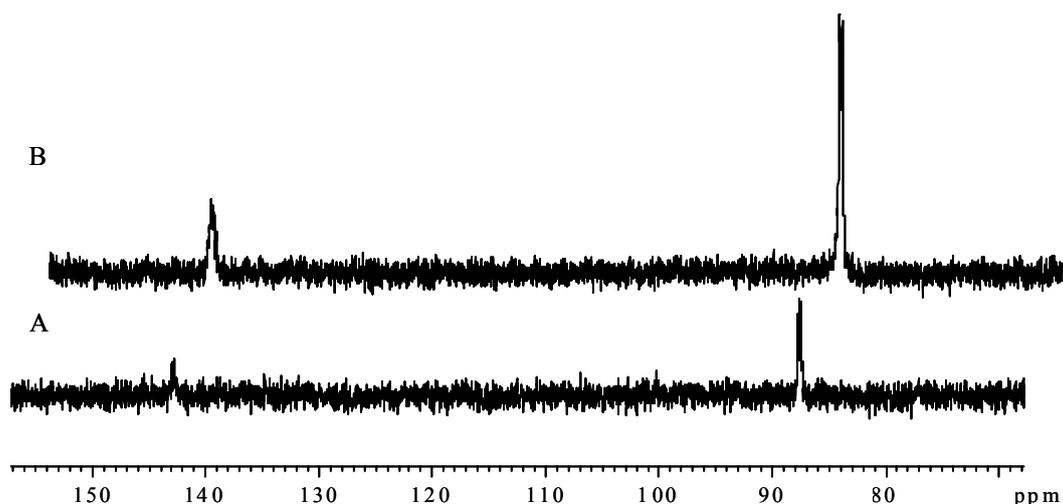


Bild 6.11: Liganden-Phosphorsignale ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$) der Katalysatorspezies $[\text{FeH}(\text{H}_2)(\text{T2})]^+$. A: Direkt nach Aufdrücken (20 bar) und Lösen des Wasserstoffs (Temperatur: 25°C). B: Die Lösung wurde vor Spektrenaufnahme zunächst auf 120°C erhitzt und anschließend wieder auf 60°C abgekühlt. (Experimentelle Bedingungen: 10 mm Saphirröhrchen; unselektive Impulse mit 30° Flipwinkel inverse gated; NS: 256; RG: 46341; TD und SI: 32k; SWH: 56497 Hz; SFO1: 161,9836917 MHz; D1: 1,0 s; Apodization: exponentiell abfallende Funktion mit 2 Hz Linienverbreiterungsfaktor).

Anschließend erfolgte nun die gezielte Substratzugabe durch Betätigung des Probenschleifensystems (Kapitel 6.3), und parallel hierzu die Aufnahme von 30 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ Einzelspektren in Abstand von jeweils 30 s. Im Bild 6.12 dargestellt sind dabei das Spektrum 3, d. h. 60 s nach Umschalten des Probenschleifensystem, wobei bis zu diesem Zeitpunkt der überwiegende Teil des Katalysators noch als $[\text{FeH}(\text{H}_2)(\text{T2})]^+$ vorliegen muss, bis zum Spekt-

rum 9. Ab Spektrum 5 zeigen sich bereits die ersten Veränderungen in Form von Signalintensitätsverluste, was einen Hinweis auf die Substratumsetzung über eine paramagnetische Spezies gibt. Ab Spektrum 9 ist so dann kein Phosphorsignal mehr zu erkennen. Daraus lässt sich schließen, dass zu diesem Zeitpunkt eine kontinuierliche Produktbildung aus dem Substrat stattfinden muss. Nach ausreichender Zeit, in diesem Fall waren es ca. 4 Stunden, war der zugegebene Zimtaldehyd längst abreagiert, und die nicht paramagnetische Spezies hat sich wieder zurück gebildet, was das Spektrum in Bild 6.13 zweifelsfrei bestätigt (es erscheinen wieder die Phosphorsignale bei ca. 87,6 ppm bzw. ca. 142,9 ppm).

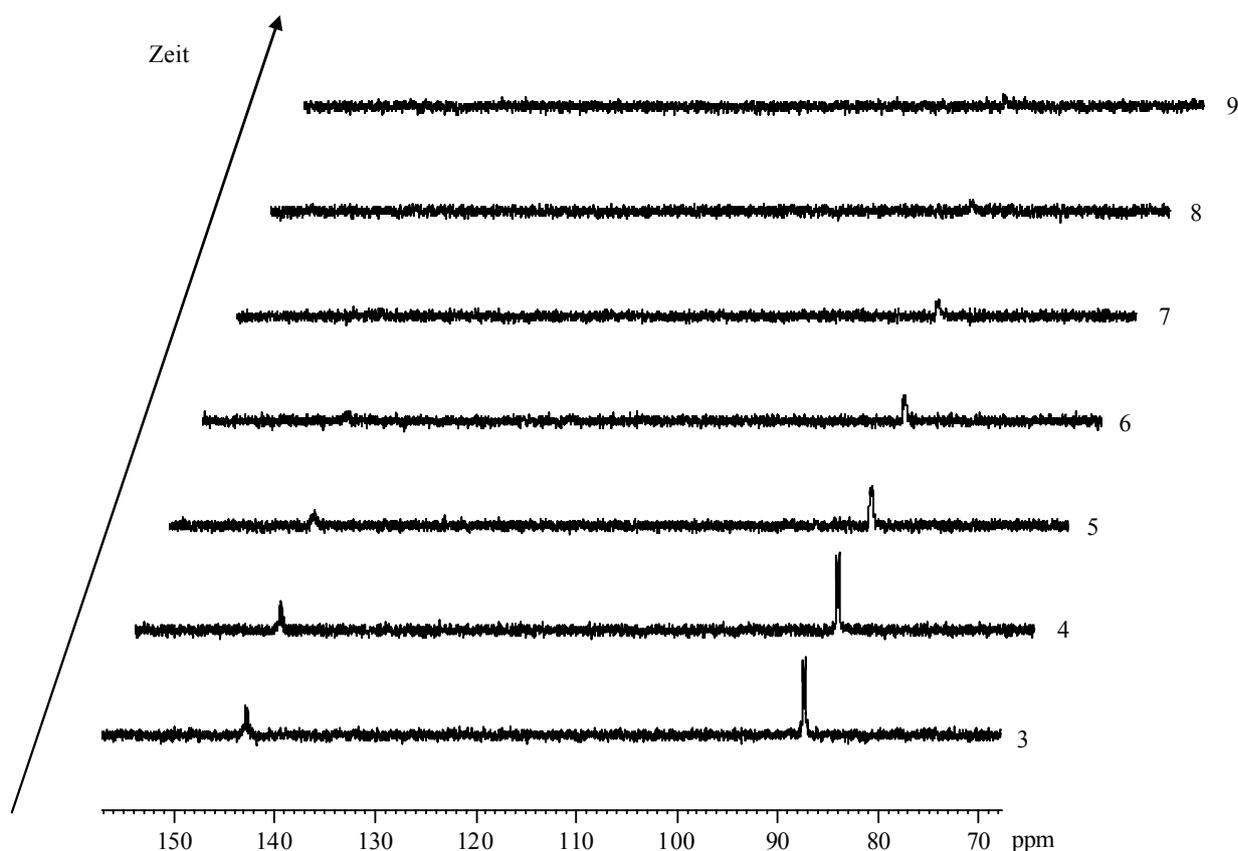


Bild 6.12: Serie von $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ Einzelspektren nach Zimtaldehydzugabe als Substrat. Es wurden insgesamt 30 Spektren aufgenommen mit einem zeitlichen Abstand von jeweils 30 s. Im Bild dargestellt sind dabei die Spektren 3 bis 9. (Experimentelle Bedingungen: T : 60°C; 10 mm Saphirrohrechen; unselektive Impulse mit 30° Flipwinkel inverse gated; NS: 20; RG: 46341; TD und SI: 32k; SWH: 56497 Hz; SFO1: 161,9836917 MHz; DI: 1,0 s; Apodization: exponentiell abfallende Funktion mit 2 Hz Linienverbreiterungsfaktor).

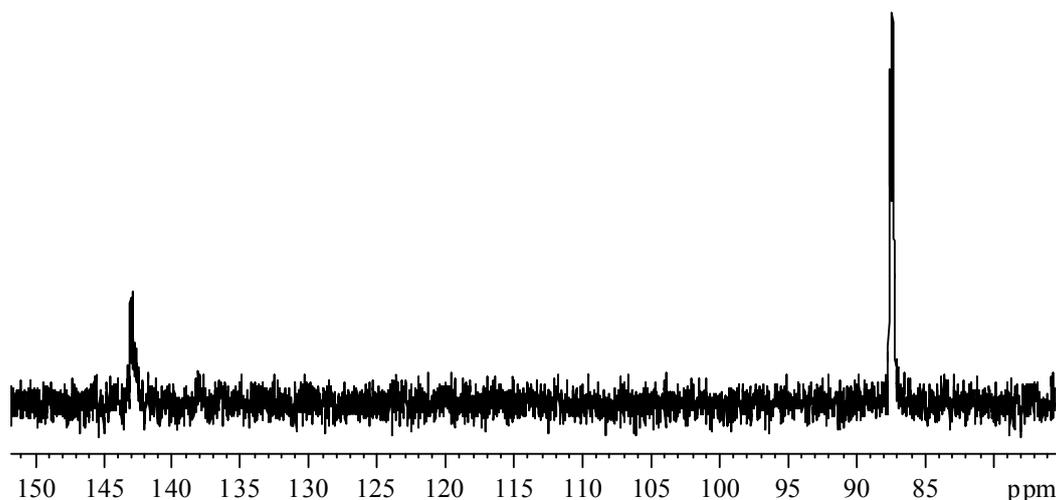


Bild 6.13: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ Spektrum ca. 4 Stunden nach Substratzugabe. Der Zimtaldehyd ist damit längst abreagiert und die Katalysatorspezies $[\text{FeH}(\text{H}_2)(\text{T}2)]^+$ hat sich zurück gebildet. (Experimentelle Bedingungen: T : 60°C ; 10 mm Saphirrohrchen; unselektive Impulse mit 30° Flipwinkel inverse gated; NS: 256; RG: 46341; TD und SI: 32k; SWH: 56497 Hz; SFO1: 161,9836917 MHz; D1: 1,0 s; Apodization: exponentiell abfallende Funktion mit 2 Hz Linienverbreiterungsfaktor).

Wie Bild 6.12 zeigt, führt die Substratzugabe zum sukzessiven Verschwinden der Phosphorsignale. Erklären lässt sich dies über den in Bild 6.14 vorgeschlagenen Mechanismus [93]. Ausgehend von der Spezies **1** als Precursor, findet die Hydrierung in zwei Schritten statt. Zuerst erfolgt, unter HF Freisetzung, eine Substitution des Fluoridliganden gegen einen Hydridliganden was zu Spezies **2** führt, die bereits Teil des katalytischen Zyklus, aber aufgrund der paramagnetischen Eigenschaft nicht im NMR-Spektrum sichtbar ist, wobei dieser Vorgang langsam geschieht, jedoch mit erhöhter Temperatur forciert werden kann. Die Substratumsetzung erfolgt wahrscheinlich über die im NMR-Spektrum sichtbare Spezies **3**, die sich infolge weiterer Hydrierung aus Spezies **2** bildet. Schließlich bildet sich, mit der raschen Umsetzung des Substrats, wieder die Spezies **2** aus **3**. Der katalytische Kreislauf wird jetzt geschlossen durch die (langsame) Hydrierung der Spezies **2**, so dass sich die nicht paramagnetische Spezies **3** zurückbildet.

Das Auftreten der paramagnetischen Spezies machen jedoch weitere NMR-spektroskopische Untersuchungen bei dieser Reaktion nicht möglich. Es konnte aber, unter Anwendung der Druckapparatur inklusive des Proben-schleifensystems, die langsame Bildung des nicht paramagnetischen Komplexes $[\text{FeH}(\text{H}_2)(\text{T}2)]^+$, sowie der Einfluss des Substrats auf diese Katalysatorspezies während der Reaktion verfolgt, sowie die Rückbildung zur Spezies **3** nach vollständiger Abreaktion des Substrates erkannt werden. Damit kann Komplex **3** als der „resting state“ des Katalysatorsystems angesehen werden. Eine ausführliche Untersuchung des katalytischen Systems findet sich in der Dissertation von Herrn Wienhöfer.

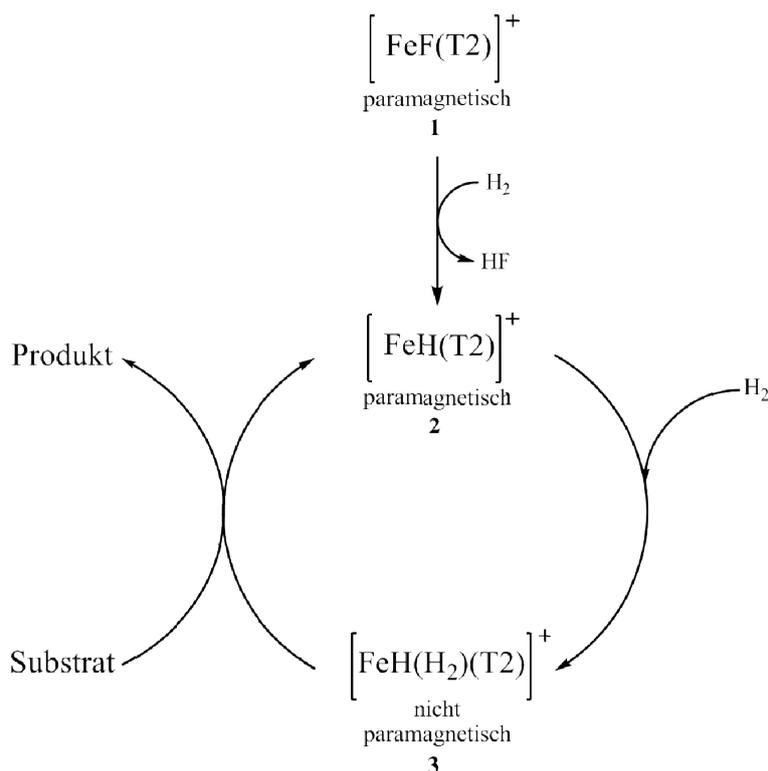


Bild 6.14: Schematische Darstellung der homogen katalysierten Hydrierung [93].

6.4.4 In-situ Untersuchung zu Rhodium-katalysierten Kupplung von 1-Octin mit Benzoesäure

Die Rhodium-katalysierte Kupplung von terminalen Alkinen mit Carbonsäuren zu verzweigten Allylestern ist in der Arbeitsgruppe von Breit in Freiburg untersucht worden. [94] Breit *et al.* haben für diese Reaktion einen Mechanismus vorgeschlagen, der zeigt, dass die Kupplung über ein während der Reaktion entstandenes Allen stattfindet. Die nähere Untersuchung der katalytischen Reaktion aus komplexchemischer Sicht ist Teil der Promotionsarbeit von Frau Meissner aus der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Heller am Leibniz-Institut für Katalyse e. V. in Rostock in Kooperation mit der Arbeitsgruppe in Freiburg. Um jetzt zusätzliche Informationen zur Produktbildungsgeschwindigkeit des verzweigten Allylesters aus 1-Octin und Benzoesäure beim System $[\text{Rh}(\text{DPEPhos})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ („DPEPhos“ entspricht Bis[2-(diphenylphosphino)phenyl]ether) in $\text{C}_2\text{D}_4\text{Cl}_2$ zu bekommen, wurde eine in-situ Untersuchung mittels NMR-Spektroskopie unter Verwendung der Gaseinleitungs- und -zirkulationsvorrichtung einschließlich des Probenschleifensystems, um so einen definierten Reaktionsstartpunkt zu erhalten, durchgeführt. Dazu wurden 4 mg $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ als Precursor, 8,7 mg des Liganden DPEPhos und 39,6 mg Benzoesäure (liegt somit im Überschuss vor) in 0,4 ml $\text{C}_2\text{D}_4\text{Cl}_2$ gelöst und im 5 mm Glasröhrchen (Kapitel 6.1) unter Argonatmosphäre vorgelegt. Die Probenschleife wurde, ebenfalls unter Argonatmosphäre, mit 0,1 ml 1-Octin, gelöst in 0,5 ml $\text{C}_2\text{D}_4\text{Cl}_2$, befüllt (Befüllen und Verwenden der Probenschleife siehe Kapitel 9.2.2.2). Ein Phosphorspektrum vor der Substratzugabe zeigte, dass das koordinierte COD bereits vollständig vom Liganden DPEPhos substituiert wurde, so dass sich die katalytisch aktive Spezies $[\text{Rh}(\text{DPEPhos})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ gebildet hat. Wesentliche Hinweise hierfür waren auf der einen Seite die sichtbaren Signale des am Rhodium

koordinierten Phosphors bei ca. 38 ppm, sowie die fehlenden Signale des freien Liganden, die man bei ca. -18 ppm erwarten würde. Nach Erhitzen auf 70°C, was keine nennenswerten Veränderungen mit sich brachte, erfolgte anschließend die gezielte Zugabe des 1-Octins über die Probenschleife (Kapitel 6.3). Als Trägergas diente Argon mit einem Druck von ca. 1,2 bar und einem Volumenstrom von 1 ml min.⁻¹. Die Informationen zur Produktbildungsgeschwindigkeit des verzweigten Allylesters, welches nicht nur das Hauptprodukt sondern auch die gewünschte Spezies darstellt, lassen sich anhand der olefinischen Protonen bei 5,31 ppm bzw. 5,35 ppm (in Bild 6.15 mit einem Stern gekennzeichnet) extrahieren. Um deren zeitliche Zunahme zu ermitteln, wurden nach der 1-Octinzugabe zu definierten Zeitpunkten ¹H-NMR-Spektren, über eine Gesamtzeit von 17 Stunden und 20 Minuten, aufgenommen, und jeweils die entsprechenden Integralwerte über einen Integrationsbereich von (5,27...5,38) ppm bestimmt.

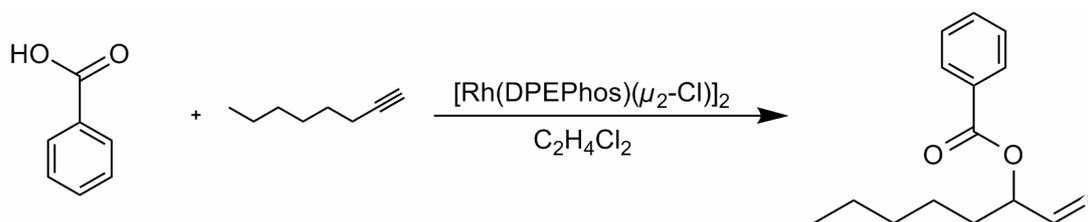


Bild 6.15: Verzweigter Allylester als Hauptprodukt der Rhodium-katalysierten Kupplung von 1-Octin mit Benzoesäure. Der Stern kennzeichnet die zur Bestimmung der Produktbildungsgeschwindigkeit herangezogenen Protonen.

Bild 6.16 zeigt das entsprechende Diagramm der reaktionsbedingten Signalintensitätszunahme des verzweigten Allylesters. Der Verlauf der Produktbildung zeigt über einen weiten Bereich einen linearen Zusammenhang und jeweils am Anfang und am Ende eine leichte Krümmung. Die Krümmung am Anfang lässt zunächst auf eine größere Reaktionsgeschwindigkeit schließen, die aber im weiteren Verlauf abschwächt. Dies könnte ein Hinweis für eine Änderung der Reaktionsordnung während der Reaktion, z. B. infolge einer Inhibierung durch entstehende Produkte, sein. Dagegen zeigt die Krümmung am Ende, dass sehr wahrscheinlich die Reaktion abgeschlossen ist, da das 1-Octin, dies war in diesem Versuch die limitierende Spezies, vollständig umgesetzt wurde, und die Produktkonzentration sich somit asymptotisch der Maximalkonzentration angenähert hat. Der in Bild 6.16 dargestellte zeitliche Verlauf der Produktbildung könnte jetzt dazu dienen um die Parameter eines geeigneten mathematischen Modells, welches deduktiv auf Basis mechanistischer Studien und empirischer Daten gewonnen wurde, zu ermitteln bzw. anzupassen. Dies macht jedoch die Durchführung weiterer Experimente erforderlich, die in der Promotionsarbeit von Frau Meissner eingehend diskutiert werden.

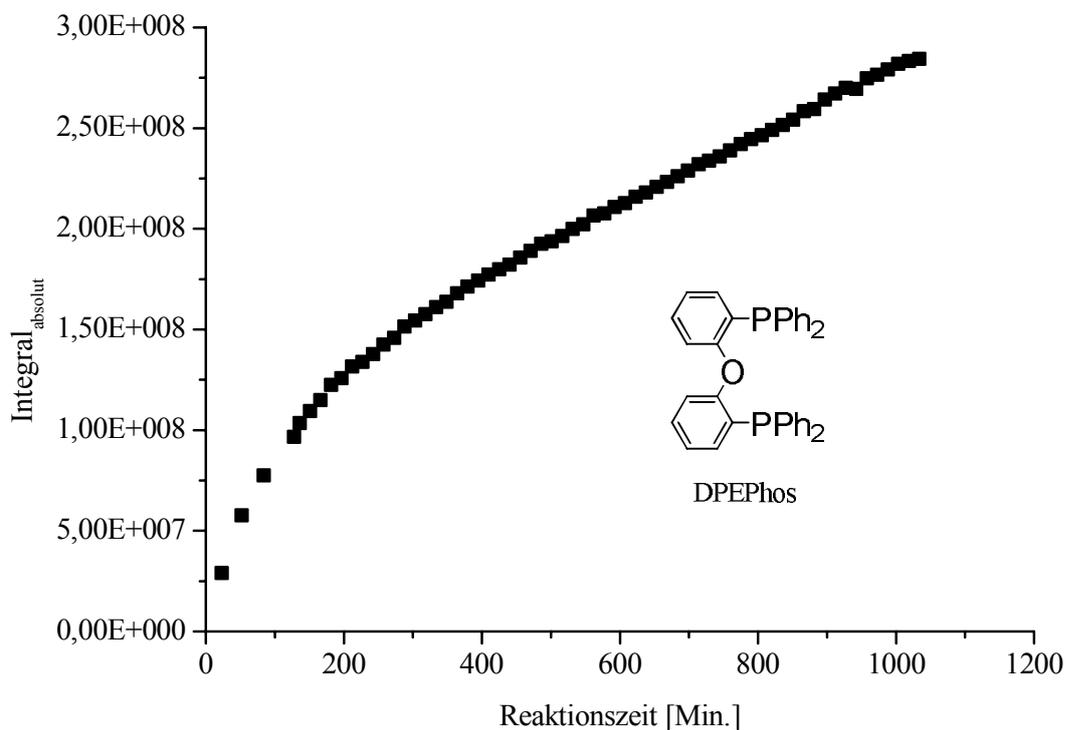


Bild 6.16: Reaktion nach Bild 6.15: Zeitlicher Verlauf der Signalintensitäten der olefinischen Protonen des verzweigten Allylesters.

Die Anwendung der Druckapparatur einschließlich des Probenschleifensystems machte es bei diesem Versuch möglich, die Bildung der aktiven Spezies vor dem Reaktionsstart zu kontrollieren, und anschließend das zweite Substrat zu einem bestimmten Zeitpunkt zuzugeben was damit auch den Reaktionsstartpunkt definiert, und für die Darstellung von Zeitprofilen, wie der in Bild 6.16 gezeigte, essentiell ist. Dieses Anwendungsbeispiel zeigt abermals den Vorteil einer gezielten Substratzudosierung für kinetische und mechanistische Studien mittels in-situ NMR-Spektroskopie, die über die Kombination von Probenschleifensystem und Druckapparatur (ggf. auch unter Einsatz selektiver Impulse) hervorragend realisiert wird.

7 Zusammenfassung

Der Hauptteil dieser Arbeit beschäftigte sich mit der Entwicklung und Validierung einer Methode zur Bestimmung von Gaskonzentrationen in flüssigen Medien per NMR-Spektroskopie, wozu beispielhaft unterschiedliche Wasserstofflösungen dienten. Grundlage hierzu war die Tatsache, dass die meisten Methoden zur Bestimmung von Gaslöslichkeiten druck- oder volumenbasierend und experimentell sehr aufwendig sind. Dies motivierte schließlich zur Ausarbeitung einer entsprechenden Methode, die die Vorteile der NMR-Spektroskopie, wie die prinzipiell einfache Durchführung, der direkte Zugang zur Stoffmengenkonzentration, sowie den linearen Zusammenhang zwischen der Signalintensität und Anzahl der Kerne die zu diesem Signal beitragen, ausnutzt. Die dabei in dieser Arbeit entwickelte und ausführlich beschriebene Methode „SelPULCON“ [42], welche eine Modifizierung der publizierten Methode „PULCON“ darstellt [32], macht es jetzt möglich, Gaskonzentrationen eines jeden NMR-aktiven Gases in unterschiedlichen Lösungen zu bestimmen, unabhängig davon ob das Lösemittel deuteriert ist oder nicht. Durch die Anwendung von Impulsen, die selektiv für die Resonanzfrequenz des entsprechenden Gases sind, ist somit eine direkte Bestimmung auch bei sehr geringen Gaskonzentrationen möglich, ohne die Notwendigkeit einer Extrapolation. Ein weiterer Vorteil von selektiven Impulsen ist, dass keine Signalbeeinflussung, wie sie bei Anwendung von Signalunterdrückungstechniken auftreten kann, berücksichtigt werden muss. Da das Signal-/Rauschen-Verhältnis als Funktion der gesetzten Integrationsgrenzen durch ein Maximum läuft, kann man durch geschicktes Setzen dieser Grenzen die Integrationsunsicherheit des schwachen Gassignals auf ein Mindestmaß reduzieren [47]. Die Gaskonzentration wird schließlich berechnet, basierend auf einer externen Referenzierung, unter Anwendung von Gleichung (4.10) bzw. (4.11). Aufgrund der externen Referenzierung wird die Gefahr einer Gaslöslichkeitsverfälschung vermieden. Die Unsicherheit dieser Methode, die anhand von zahlreichen Wasserstofflöslichkeitsdaten in diversen Lösemitteln validiert wurde, beträgt, in Abhängigkeit von der Anzahl der Proben, für gewöhnlich ca. 3% oder geringer, und dies mit einer statistischen Sicherheit von ca. 95 %. Darüber hinaus konnte am System Wasserstoff in Methanol gezeigt werden, dass bei Verwendung von deuteriertem Lösemittel, der mögliche Einfluss eines Isotopeneffektes auf die Wasserstofflöslichkeit geringer ist als die Methodenunsicherheit selber. Ein weiterer Vorteil bei Anwendung der NMR-Spektroskopie für eine Gasquantifizierung in Lösungen ist, neben der bereits erwähnten einfachen Durchführung und der direkten Proportionalität von Signalstärke zur entsprechenden Substanzkonzentration, die zusätzlichen Informationen, die man aus NMR-Experimenten erhalten kann. So ermöglicht eine simple Änderung des NMR-Experiments eine Überprüfung der Lösemittelreinheit bzw. Überwachung und Analyse anderer Komponenten in der Lösung, wie z. B. Reaktionsedukte bzw. -produkte, und erlaubt darüber hinaus eine zeitaufgelöste Quantifizierung umgesetzter Gasanteile bei Reaktionen in flüssiger Phase mit gasförmigen Reaktanden, die z. B. für kinetische Berechnungen dienen können, vorausgesetzt, die hierzu technischen Bedingungen sind gegeben, was schließlich zum zweiten Teil dieser Arbeit führt.

Dieser zweite Teil befasste sich mit einer patentierten Gaseinleitungs- und -zirkulationsvorrichtung [27] und hatte zum einen das Ziel einer Kombination dieser Apparatur mit der entwickelten Methode SelPULCON, um so Gaskonzentrationsbestimmungen in-situ zu ermöglichen, und zum anderen die Einsatzmöglichkeit dieser Gaseinleitungs- und -zirkulationsvorrichtung über entsprechende Optimierungen zu vergrößern. Im Hinblick einer Kombination von Apparatur und Methode SelPULCON wurde als erster Funktionstest eine Sättigungskur-

ve von Wasserstoff in Methanol bestimmt, anhand derer sich die Größe $k_L \cdot a$ als physikalischer Parameter für den Massentransfer, die für kinetische Berechnungen essentiell sein kann, berechnen lässt. Für die in Kapitel 6.4.1 angegebenen Bedingungen beträgt die ermittelte Größe $k_L \cdot a$ $(0,019 \pm 0,001) \text{ s}^{-1}$. Als konkretes Anwendungsbeispiel für die Kombination diene jedoch die Hydrierung von Cyclooctadien unter Verwendung der Katalysatorsysteme $[\text{Rh}(\text{Et-DuPhos})(\text{COD})][\text{BF}_4]$ bzw. $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{COD})][\text{BF}_4]$. Anhand der reaktionsbedingten Abnahmen der Wasserstoffkonzentrationen konnten die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten berechnet werden. Der Vergleich mit auf anderem Wege bestimmten Werten aus der Literatur ergab etwa Übereinstimmung. Ein weiteres Ziel betraf die Einsatzmöglichkeit der Gaseinleitungs- und -zirkulationsvorrichtung. So war zum gegenwärtigen Zeitpunkt die gezielte Stoffzugabe während eines Experiments allein auf gasförmige Substanzen beschränkt, jedoch sollte dies auch mit Flüssigkeiten ermöglicht werden. Dazu wurde ein Probenschleifensystem entwickelt, welches optional installiert werden kann und eine gezielte Flüssigkeitszugabe während eines Experiments erlaubt. Somit erhält man die Möglichkeit, Systeme unter dem Aspekt, dass sich deren Zusammensetzung ändert, zu untersuchen bzw. Reaktionen gezielt zu starten. Der praktische Einsatz dieses Probenschleifensystems wurde sowohl bei der Hydrierung von Zimtaldehyd zu Zimtalkohol, als auch bei der Kupplung von 1-Octin mit Benzoesäure zu einem Allylester anhand NMR-spektroskopischer in-situ Untersuchungen getestet. Bei erst genanntem Versuch wurde zunächst die Präformierung des Katalysators näher betrachtet, und anschließend das umzusetzende Substrat gezielt zugegeben. Der zweite Versuch diene dazu, Informationen zur Produktbildungsgeschwindigkeit zu erhalten, wobei ein definierter Reaktionsstartpunkt essentiell war. Diese Anwendungsbeispiele zeigten damit, dass die Kombination der Methode „SelPULCON“ mit der Gaseinleitungs- und -zirkulationsvorrichtung erfolgreich war, und dass das eingesetzte Probenschleifensystem sich als sehr gut bewährt hat. Das bietet jetzt die zusätzliche Möglichkeit, Gaslöslichkeiten bei Änderungen hinsichtlich der Mediumzusammensetzung, unabhängig davon ob diese durch eine Reaktion oder gezielte Substratzugabe (flüssig oder gasförmig) erfolgte, und/oder bei Variation von Temperatur bzw. Gaspartialdruck zu studieren. Zusätzlich wurde zur Optimierung/Beschleunigung des Reinigungsprozesses der Gaseinleitungs- und -zirkulationsvorrichtung ein Reinigungssystem entwickelt, welches anstelle der Probe an die Apparatur installiert wird. Über eine permanente Gaszirkulation (beispielsweise mit Argon), die über die Anlage betrieben wird, werden die zu beseitigen Substanzen mit diesem Gasstrom mitgetragen und von der Aktivkohle, die sich innerhalb des Reinigungssystems befindet, adsorbiert und damit aus der Anlage eliminiert.

Sowohl die Methode „SelPULCON“ [42] als auch die Gaseinleitungs- und -zirkulationsvorrichtung [27] stellen zunächst jede für sich ein vielseitiges Werkzeug für NMR-spektroskopische Untersuchungen dar. Die Kombination beider führen dabei zu vielfältigen weiteren Anwendungsmöglichkeiten. So lässt sich mittels der Apparatur eine Gaslösung direkt in Messlokalisation herstellen und aufrecht erhalten, wobei man gleichzeitig eine Vielzahl an Parametern variieren und noch simultan die gegenwärtige Konzentration des Gases und anderer Substanzen im Medium bestimmen kann, was vor allem auch in Hinblick der operando-Spektroskopie als äußerst attraktiv erscheint.

8 Literaturverzeichnis

- [1] Bloch, F.; Hansen, W., W.; Packard, M.: Nuclear Induction. *Phys. Rev.*, **1946**, *69*, 127.
- [2] Purcell, E. M.; Torrey, H. C.; Pound, R. V.: Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid. *Phys. Rev.*, **1946**, *69*, 37-38.
- [3] Ernst, R. R.; Anderson, W. A.: Application of Fourier Transform Spectroscopy to Magnetic Resonance. *Rev. Sci. Instrum.*, **1966**, *37*, 93-102.
- [4] Lauterbur, P. C.: Image Formation by Induced Local Interactions: Examples Employing Nuclear Magnetic Resonance, *Nature*, **1973**, *242*, 190-191.
- [5] Mansfield, P.; Grannell, P. K.: NMR 'diffraction' in solids?, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **1973**, *6*, L422-L426.
- [6] Eidmann, G.; Savelsberg, R.; Blümli, P.; Blümich, B.: The NMR MOUSE, a mobile Universal Surface Explorer, *J. Magn. Reson. Ser. A*, **1996**, *122*, 104-109.
- [7] Bunsen, R.: Über das Gesetz der Gasabsorption. *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1855**, *93*, 1-50.
- [8] Malz, F.; Jancke, H.: Validation of quantitative NMR. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **2005**, *38*, 813-823.
- [9] Friebolin, H.: *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*. 4., vollständig überarbeitete und aktualisierte Aufl., WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2006**.
- [10] Simpson, J. H.: *Organic Structure Determination using 2-D NMR Spectroscopy. A problem-based approach*. Academic Press, Burlington, **2008**.
- [11] Cavanagh, J.; Fairbrother, W. J.; Palmer III, A. G.; Rance, M.; Skelton, N. J.: *Protein NMR Spectroscopy. Principles and Practice*, 2. Aufl., Academic Press, San Diego, **2007**.
- [12] Mao, X.-A.; Ye, C.-H.: Understanding Radiation Damping in a Simple Way. *Concepts Magn. Reson.*, **1997**, *9*, 173-187.
- [13] Mao, X.-A.; Guo, J.-X.; Ye, C.-H.: Competition between radiation damping and transverse relaxation effects on NMR signal intensities. *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, *218*, 249-253.
- [14] McLeod, K.; Comisarow, M. B.: Systematic Errors in the Discrete Integration of FT NMR Spectra. *J. Magn. Reson.*, **1989**, *84*, 490-500.
- [15] Milton, M. J. T.; Quinn, T. J.: Primary methods for the measurement of amount of substance. *Metrologia*, **2001**, *38*, 289-296.
- [16] Jancke, H.: NMR als primäre analytische Messmethode. *Nachr. Chem., Tech. Lab.*, **1998**, *46*, 720-722.

- [17] Holleman, A., F.; Wiberg, E.: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 101., verb. und erw. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [18] Demtröder, W.: *Molekülphysik*. Oldenbourg Verlag, München, **2003**.
- [19] Jonischkeit, T.: *Symmetrieffekte bei der durch Spinisomere erzeugten Kernspinhyperpolarisation*, Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn, **2004**.
- [20] Natterer, J.; Bargon, J.: Parahydrogen induced polarization. *Prog. NMR Spectrosc.*, **1997**, *31*, 293-315.
- [21] Canet, D.; Aroulanda, C.; Mutzenhardt, P.; Aime, S.; Gobetto, R.; Reineri, F.: Para-hydrogen enrichment and hyperpolarization. *Concepts Magn. Reson., Part A*, **2006**, *28a*, 321-330.
- [22] Lüdecke, C.; Lüdecke, D.: *Thermodynamik. Physikalisch-chemische Grundlagen der thermischen Verfahrenstechnik*. Springer-Verlag, Berlin, **2000**.
- [23] Fogg, P. G. T.; Gerrard, W.: *Solubility of Gases in Liquids*. John Wiley & Sons, Surrey, **1991**.
- [24] Stephan, P.; Schaber, K.; Stephan, K.; Mayinger, F.: *Thermodynamik. Band 2: Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen*. 15., neu bearbeitete Aufl., Springer-Verlag, Berlin, **2010**.
- [25] Young, C. L.: *IUPAC Solubility Series 5/6, Hydrogen and Deuterium*. Pergamon Press, Oxford, **1981**.
- [26] Dyson, P. J.; Laurency, G.; Ohlin, C. A.; Vallance, J.; Welton, T.: Determination of hydrogen concentration in ionic liquids and the effect (or lack of) on rates of hydrogenation. *Chem. Commun.*, **2003**, 2418-2419.
- [27] Selent, D.; Baumann, W.; Börner, A. (Leibniz-Institut für Katalyse e. V. an der Universität Rostock). DE 103 33 143 B4, August 07, **2008**.
- [28] Malz, F.: *Quantitative NMR-Spektroskopie als Referenzverfahren in der analytischen Chemie*, Dissertation, Humboldt-Universität, Berlin, **2003**.
- [29] Mo, H.; Harwood, J.; Zhang, S.; Xue, Y.; Santini, R.; Raftery, D.: "R": A quantitative measure of NMR signal receiving efficiency. *J. Magn. Reson.*, **2009**, *200*, 239-244.
- [30] Barantin, L.; Pape, A., L.; Akoka, S.: A new method for absolute quantitation MRS metabolites. *Magn. Reson. Med.*, **1997**, *38*, 179-182.
- [31] Akoka, S.; Barantin, L.; Trierweiler, M.: Concentration Measurement by Proton NMR Using the ERETIC Method. *Anal. Chem.*, **1999**, *71*, 2554-2557.
- [32] Wider, G.; Dreier, L.: Measuring Protein Concentrations by NMR Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 2571-2576.
- [33] Insko, E., K.; Elliott, M., A.; Schotland, J., C.; Leigh, J., S.: Generalized Reciprocity. *J. Magn. Reson.*, **1998**, *131*, 111-117.

- [34] Larive, C., K.; Jayawickrama, D.; Orfi, L.: Quantitative Analysis of Peptides with NMR Spectroscopy. *Appl. Spectrosc.*, **1997**, *51*, 1531-1536.
- [35] Jones, N., D.; Meessen, P.; Losehand, U.; Patrick, B., O.; James, B., R.: Platinum(II) and Palladium(II) Complexes of Bisphosphine Ligands Bearing o-N,N-Dimethylanilinyll Substituents: A Hint of Catalytic Olefin Hydration. *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 3290-3298.
- [36] Guo, L.; Sprenger, P.; Garland, M.: A combination of spectral realignment and BTEM for the estimation of pure component NMR spectra from multi-component non-reactive and reactive systems. *Anal. Chim. Acta*, **2008**, *608*, 48-55.
- [37] Braumann, U.: *TopSpin & LC-NMR: Software Manual, Version 050110*, Bruker BioSpin, **2000-2005**.
- [38] Parella, T.: *Pulse Program Catalogue: TopSpin v1.3, NMRGuide v4.0*, Bruker BioSpin, **2004**.
- [39] Bauer, C.; Freeman, R.; Frenkiel, T.; Keeler, J.; Shaka, A., J.: Gaussian pulses. *J. Magn. Reson.*, **1984**, *58*, 442-457.
- [40] Kessler, H.; Mronka, S.; Gemmecker, G.: Multi-dimensional NMR experiments using selective pulses. *Magn. Reson. Chem.*, **1991**, *29*, 527-557.
- [41] Koda, M.; Furihata, K.; Wei, F.; Miyakawa, T.; Tanokura, M.: F_2 -selective two-dimensional NMR spectroscopy for the analysis of minor components in food. *Magn. Reson. Chem.*, **2011**, *49*, 710-716.
- [42] Baseda Krüger, M.; Selle, C.; Heller, D.; Baumann, W.: Determination of Gas Concentrations in Liquids by Nuclear Magnetic Resonance: Hydrogen in Organic Solvents. *J. Chem. Eng. Data*, **2012**, *57*, 1737-1744.
- [43] Sartori, E.; Ruzzi, M.; Turro, N., J.; Decatur, J., D.; Doetschman, D., C.; Lawler, R., G.; Buchachenko, A., L.; Murata, Y.; Komatsu, K.: Nuclear Relaxation of H_2 and $H_2@C_{60}$ in Organic Solvents. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 14752-14753.
- [44] Aroulanda, C.; Starovoytova, L.; Canet, D.: Longitudinal Nuclear Spin Relaxation of Ortho- and Para-Hydrogen Dissolved in Organic Solvents. *J. Phys. Chem. A*, **2007**, *111*, 10615-10624.
- [45] Emsley, L.; Bodenhausen, G.: Self-refocusing effect of 270° Gaussian pulses. Applications to selective two-dimensional exchange spectroscopy. *J. Magn. Reson.*, **1989**, *82*, 211-221.
- [46] Braun, D.; Wüthrich, K.; Wider, G.: Dissection of heteronuclear NMR experiments for studies of magnetization transfer efficiencies. *J. Magn. Reson.*, **2003**, *165*, 89-94.
- [47] Rischel, C.: Fundamentals of Peak Integration. *J. Magn. Reson. Ser. A*, **1995**, *116*, 255-258.
- [48] DIN EN ISO/IEC 17025:2005: *Deutsches Institut für Normung e. V.*, Berlin, **2005**.
- [49] ENV 13005:1999: *Deutsches Institut für Normung e. V.*, Berlin, **1999**.

- [50] EURACHEM/CITAC. Editor: Ellison, S., L., R.; Rosslein, M.; Williams, A.; 2. Auflage, Internetversion (<http://www.eurolab-d.bam.de/dokumente.html>), **2004**.
- [51] Ellison, S., L., R.; Barwick, V.; J.: Using validation data for ISO measurement uncertainty estimation Part 1. Principles of an approach using cause and effect analysis. *Analyst*, **1998**, *123*, 1387-1392.
- [52] Wieser, M., E.; Coplen, T., B.: Atomic weights of the elements 2009 (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, **2011**, *83*, 359-396.
- [53] Findeisen, M.; Brand, T.; Berger, S.: A ^1H -NMR thermometer suitable for cryoprobes. *Magn. Reson. Chem.*, **2007**, *45*, 175-178.
- [54] Hässelbarth, W.: Rückführbarkeit analytischer Messungen. *Analytiker-Taschenbuch*, Hrsg.: Bahadir, A. M.; Danzer, K.; Engewald, W.; Fresenius, W.; Galensa, R.; Günzler, H.; Huber, W.; Linscheid, M.; Schwedt, G.; Tölg, G.; Band 19, Springer, Berlin, **1998**.
- [55] Timmermans, J.: *Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds*. Elsevier Publishing Company, Inc., Nijmegen, **1950**.
- [56] Palepu, R.; Clarke, J.: Viscosities and densities of 2,2,2-trifluoroethanol + water at various temperatures. *Thermochim. Acta*, **1989**, *156*, 359-363.
- [57] Cooney, A.; Morcom, K. W.: Thermodynamic behaviour of mixtures containing fluoroalcohols I. (Water + 2,2,2-trifluoroethanol). *J. Chem. Thermodyn.*, **1988**, *20*, 735-741.
- [58] Jordan, T. E.: *Vapor Pressure of Organic Compounds*. Interscience Publishers, Inc., New York, **1954**.
- [59] Nath, J.: Thermodynamic behaviour of binary systems of 1,4-dioxane with 1,2-dichloroethane, dichloromethane, trichloroethene, tetrachloroethene and cyclohexane. Vapour pressures and excess molar Gibbs energies. *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, **1991**, *87*, 1345-1350.
- [60] Comelli, F.; Francesconi, R.: Excess Molar Enthalpy of Binary Mixtures of Diethyl Carbonate + Nine Chloroalkanes at 298.15 K and Atmospheric Pressure. *J. Chem. Eng. Data*, **1995**, *40*, 509-511.
- [61] Radhakrishnan, K.; Ramachandran, P. A.; Brahme, P. H.; Chaudhari, R. V.: Solubility of Hydrogen in Methanol, Nitrobenzene, and Their Mixtures. Experimental Data and Correlation. *J. Chem. Eng. Data*, **1983**, *28*, 1-4.
- [62] Gjaldbæk, J. Ch.: The Solubility of Hydrogen, Oxygen, and Carbon Monoxide in Some Non-Polar Solvents. *Acta Chem. Scand.*, **1952**, *6*, 623-633.
- [63] Katayama, T.; Nitta, T. J.: Solubilities of Hydrogen and Nitrogen in Alcohols and n-Hexane. *J. Chem. Eng. Data*, **1976**, *21*, 194-196.
- [64] Choudhary, V. R.; Chaudhari, S. K.: Solubility of Hydrogen in Methanol Containing Reaction Components for Hydrogenation of *p*-Nitrotoluene. *Indian J. Technol.*, **1984**, *22*, 156-158.

- [65] Purwanto; Deshpande, R. M.; Chaudhari, R. V.; Delmas, H.: Solubility of Hydrogen, Carbon Monoxide, and 1-Octene in Various Solvents and Solvent Mixtures. *J. Chem. Eng. Data*, **1996**, *41*, 1414-1417.
- [66] Maxted, E. B.; Moon, C. H.: The Temperature Coefficient of the Solubility of Hydrogen in Organic Solvents. *Trans. Faraday Soc.*, **1936**, *32*, 769-775.
- [67] Brückel, N.; Kim, J. I.: Gibbs Free Energies of Solute Solvent Interactions for He, Ne, Ar, Kr, Xe, H₂, O₂, N₂, CH₄, SF₆, C₂H₄, CO₂ and C₂H₂ in Various Solvents: Comparison of Theoretical Prediction with Experiments. *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, **1981**, *126*, 133-150.
- [68] Dubrovina, N. V.; Shuklov, I. A.; Birkholz, M.-N.; Michalik, D.; Paciello, R.; Börner, A.: Fluorinated Alcohols as Solvents for Enantioselective Hydrogenation with Chiral Self-Assembling Rhodium Catalysts. *Adv. Synth. Catal.*, **2007**, *349*, 2183-2187.
- [69] Mainar, A. M.; Pardo, J.; Royo, F. M.; López, M. C.; Urieta, J. S.: Solubility of Nonpolar Gases in 2,2,2-Trifluoroethanol at 25°C and 101,33 kPa Partial Pressure of Gas. *J. Solution Chem.*, **1996**, *25*, 589-595.
- [70] Brunner, E.: Solubility of Hydrogen in Alcohols. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1979**, *83*, 715-721.
- [71] Frohlich, K.; Tauch, E. J.; Hogan, J. J.; Peer, A. A.: Solubilities of gases in liquids at high pressure. *Ind. Eng. Chem.*, **1931**, *23*, 548-550.
- [72] Shirono, K.; Morimatsu, T.; Takemura, F.: Gas Solubilities (CO₂, O₂, Ar, N₂, and He) in Liquid Chlorinated Methanes. *J. Chem. Eng. Data*, **2008**, *53*, 1867-1871.
- [73] Waters, J. A.; Mortimer, G. A.; Clements, H. E.: Solubility of Some Light Hydrocarbons and Hydrogen in Some Organic Solvents. *J. Chem. Eng. Data*, **1970**, *15*, 174-176.
- [74] Zhou, Z.; Cheng, Z.; Yang, D.; Zhou, X.; Yuan, W.: Solubility of Hydrogen in Pyrolysis Gasoline. *J. Chem. Eng. Data*, **2006**, *51*, 972-976.
- [75] Kruyer, S.; Nobel, A. P. P.: Solubility of Hydrogen in Benzene, Cyclohexane, Decalin, Phenol and Cyclohexanol. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1961**, *80*, 1145-1156.
- [76] Cook, M. W.; Hanson, D. N.; Alder, B. J.: Solubility of Hydrogen and Deuterium in Nonpolar Solvents. *J. Chem. Phys.*, **1957**, *26*, 748-751.
- [77] Schaffer, S. K.; Prausnitz, J. M.: Correlation of Hydrogen Solubilities in Nonpolar Solvents Based on Scaled-Particle Theory. *AIChE J.*, **1981**, *27*, 844-848.
- [78] Brunner, E.: Solubility of Hydrogen in 10 Organic Solvents at 298.15, 323.15, and 373.15 K. *J. Chem. Eng. Data*, **1985**, *30*, 269-273.
- [79] Saylor, J. H.; Battino, R.: The Solubilities of the Rare Gases in Some Simple Benzene Derivatives. *J. Phys. Chem.*, **1958**, *62*, 1334-1337.

- [80] Baumann, W.; Mansel, S.; Heller, D.; Borns, S.: Gas Bubbles in the NMR tube: an Easy Way to Investigate Reactions with Gases in the Liquid Phase. *Magn. Reson. Chem.*, **1997**, *35*, 701-706.
- [81] Roe, D. C.: Sapphire NMR Tube for High-Resolution Studies at Elevated Pressures. *J. Magn. Reson.*, **1985**, *63*, 388-391.
- [82] Maiwald, M.: *Hochauflösende Online-NMR-Spektroskopie für das Reaktions- und Prozeßmonitoring: Beispiele zur Anwendung in der Verfahrenstechnik*, Habilitationsschrift, Technische Universität Kaiserslautern, **2012**.
- [83] Couch, D. A.; Howarth, O. W.; Moore, P. J.: Kinetic studies by stopped-flow pulse Fourier transform nuclear magnetic resonance. *J. Phys. E*, **1975**, *8*, 831-833.
- [84] Mok, K. H.; Nagashima, T.; Day, I. J.; Jones, J. A.; Jones, C. J. V.; Dobson, C. M.; Hore, P. J.: Rapid Sample-Mixing Technique for Transient NMR and Photo-CIDNP Spectroscopy: Applications to Real-Time Protein Folding. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 12484-12492.
- [85] McGarrity, J. F.; Prodoliet, J.: High-Field Rapid Injection NMR: Observation of Unstable Primary Ozonide Intermediates. *J. Org. Chem.*, **1984**, *49*, 4465-4470.
- [86] Nakakoshi, M.; Ueda, M.; Sakurai, S.; Asakura, K.; Utsumi, H.; Miyata, O.; Naito, T.; Takahashi, Y.: Direct observation of the unstable intermediates in radical addition reaction by using an interfacing microchip combined with an NMR. *Magn. Reson. Chem.*, **2007**, *45*, 989-992.
- [87] Takahashi, Y.; Nakakoshi, M.; Sakurai, S.; Akiyama, Y.; Suematsu, H.; Utsumi, H.; Kitamori, T.: Development of an NMR Interface Microchip "MICCS" for Direct Detection of Reaction Products and Intermediates of Micro-synthese Using a "MICCS-NMR". *Anal. Sci.*, **2007**, *23*, 395-400.
- [88] Mix, A.; Jutzi, P.; Rummel, B.; Hagedorn, K.: A Simple Double-Chamber NMR Tube for the Monitoring of Chemical Reactions by NMR Spectroscopy. *Organometallics*, **2010**, *29*, 442-447.
- [89] Drexler, H.-J.; Preetz, A.; Schmidt, T.; Heller, D.: Kinetics of Homogeneous Hydrogenations: Measurement and Interpretation. In: de Vries, J. G. (Hrsg.); Elsevier, C. J. (Hrsg.): *The Handbook of Homogenous Hydrogenation*. Vol. 1, Weinheim : WILEY-VCH, **2007**, 257-293.
- [90] Preetz, A.; Drexler, H.-J.; Fischer C.; Dai, Z.; Börner, A.; Baumann, W.; Spannenberg, A.; Thede, R.; Heller, D.: Rhodium-Complex-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation: Transformation of Precatalysts into Active Species. *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 1445-1451.
- [91] Fischer, C.: *UV-vis-Spektroskopie in der homogenen Katalyse – Komplexchemische Untersuchungen an Rhodium-Katalysatoren*, Dissertation, Universität Rostock, **2010**.
- [92] Preetz, A.; Baumann, W.; Fischer, C.; Drexler, H.-J.; Schmidt, T.; Thede, R.; Heller, D.: Asymmetric Hydrogenation. Dimerization of Solvate Complexes: Synthesis and Characterization of Dimeric $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})_2]^{2+}$, a Valuable Catalyst Precursor. *Organometallics*, **2009**, *28*, 3673-3677.

-
- [93] Wienhöfer, G.; Baseda Krüger, M.; Ziebart, C.; Westerhaus, F. A.; Baumann, W.; Junge, K.; Jackstell, R.; Beller, M.: Selective Hydrogenation of Nitroarenes using Well-defined Iron-Tetraphos Catalysts. Eingereicht bei *Chem. Commun.*
- [94] Lumbroso, A.; Koschker, P.; Vautravers, N. R.; Breit, B.: Redox-Neutral Atom-Economic Rhodium-Catalyzed Coupling of Terminal Alkynes with Carboxylic Acids Toward Branched Allylic Esters. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 2386-2389.

9 Anhang

9.1 Reziprozitätsprinzip

Im folgendem wird auf das Prinzip der Reziprozität, welches die Basis für die Methode PULCON [32] und Sel-PULCON [42] darstellt, auf Grundlage der Publikation von Insko *et al.* [33] eingegangen, wobei das Vorliegen eines Nahfeldbereiches^w vorausgesetzt wird, was für eine qualitative Betrachtung ausreichen sollte.

Zunächst wird die Auswirkung eines (rotierenden) magnetischen Punktdipols \mathbf{m} auf eine Spule (mit dem Abstand \mathbf{r} zur Spule), wobei der Punktdipol sich innerhalb dieser befindet, betrachtet (Bild 9.1).

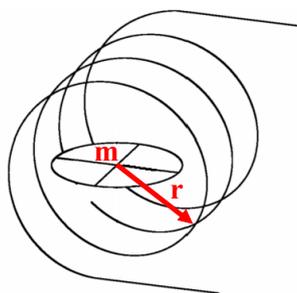


Bild 9.1: Wirkung eines zentrierten magnetischen Punktdipols \mathbf{m} auf eine Spule. \mathbf{r} zeigt den Abstand zur Spule ausgehend vom Punktdipol.

Ausgangspunkt hierbei ist das Faraday'sche Induktionsgesetz in der Integralform

$$EMF = -\frac{\partial}{\partial t} \int_S \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S} \quad (9.1)$$

das zur elektromotorischen Kraft EMF (entspricht der Induktionsspannung in der Spule) führt, verursacht durch eine sich zeitlich verändernde Flussdichte \mathbf{B} infolge des rotierenden magnetischen Punktdipols. $d\mathbf{S}$ symbolisiert das gerichtete Flächenelement und S die betrachtete Integrationsfläche. Die magnetische Flussdichte lässt sich unter Verwendung des Vektorpotentials \mathbf{A} (für einen Punktdipol) auch schreiben als $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$. Einsetzen in (9.1) führt dann zu

^w Ein Nahfeldbereich liegt, vor wenn der Abstand von Probe zur Spule viel kleiner ist als die Wellenlänge des elektromagnetischen Feldes. Als Beispiel beträgt der Abstand bei einem NMR-Spektrometer mit einem konventionellen 5 mm Probenkopf zur Messung von Flüssigkeiten von der Probe zur Spule ca. (2,5...3,5) mm, und die Wellenlänge für die Anregung von Protonen im Falle eines Spektrometers mit einer Basisfrequenz von 400,13 MHz und reines Wasser als Probensubstanz ca. 84 mm.

$$EMF = -\frac{\partial}{\partial t} \int_S (\nabla \times \mathbf{A}) \cdot d\mathbf{S}. \quad (9.2)$$

Entsprechend dem Satz von Stoke lässt sich dieses Oberflächenintegral als Linienintegral darstellen

$$EMF = -\frac{\partial}{\partial t} \int_S (\nabla \times \mathbf{A}) \cdot d\mathbf{S} = -\frac{\partial}{\partial t} \oint_l \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l}, \quad (9.3)$$

dabei bildet \mathbf{l} einen geschlossenen Weg, der die Oberfläche S umrandet. Das Vektorpotential \mathbf{A} des Punktdipols am Koordinatenursprung ist dabei gegeben durch

$$\mathbf{A} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\mathbf{m} \times \mathbf{r}}{|\mathbf{r}|^3} \quad (9.4)$$

mit dem Abstand \mathbf{r} ausgehend vom magnetischen Punktdipol zur Spule. Setzt man jetzt (9.4) im rechten Term von (9.3) ein, führt dies zu

$$EMF = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\partial}{\partial t} \oint_l \frac{\mathbf{m} \times \mathbf{r}}{|\mathbf{r}|^3} d\mathbf{l}. \quad (9.5)$$

Ferner gilt $\mathbf{m} \times \mathbf{r} \cdot d\mathbf{l} = -\mathbf{m} \cdot d\mathbf{l} \times \mathbf{r}$, so dass eine Äquivalenzumformung von (9.5) zu

$$EMF = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\partial}{\partial t} \oint_l \mathbf{m} \cdot \frac{d\mathbf{l} \times \mathbf{r}}{|\mathbf{r}|^3} \quad (9.6)$$

führt. Da es sich bei \mathbf{m} um einen Punktdipol handelt, lässt sich dieser vor das Integral ziehen

$$EMF = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{m} \cdot \oint_l \frac{d\mathbf{l} \times \mathbf{r}}{|\mathbf{r}|^3}. \quad (9.7)$$

Gleichung (9.7) bewertet somit das vom magnetischen Punktdipol ausgehende fluktuierende magnetische Feld am Ort der Spule. Am Ende dieser mathematischen Betrachtung kommen wir auf diese Gleichung zurück. Als nächstes wird jedoch die Betrachtungsweise umgekehrt. Dies bedeutet, dass nun das Magnetfeld, welches seine Ursache in der mit stromdurchflossenen Spule hat, am Ort des Punktdipols bewertet wird. Dabei wird in der Spule eine gleichmäßige, zeitlich konstante Stromverteilung angenommen. Der Abstandsvektor \mathbf{r} ist demnach, verglichen mit vorheriger Betrachtung, invertiert.

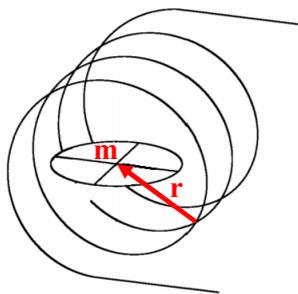


Bild 9.2: Wirkung eines Magnetfeldes, hervorgerufen durch eine stromdurchflossene Spule mit gleichmäßiger und zeitlich konstanter Stromverteilung, auf einen zentrierten magnetischen Punktdipol. \mathbf{r} ist der Abstandsvektor ausgehend von der Spule.

Ausgangspunkt bildet hier das Biot-Savart-Gesetz, welches ermöglicht, das Magnetfeld eines beliebig geformten stromdurchflossenen Leiters an jedem Punkt im Raum (in konkreten Fall am Ort von \mathbf{m}) zu berechnen. Mathematisch ausgedrückt bedeutet das für unsere geschlossene Leiterspule

$$\mathbf{B} = \frac{\mu_0 I}{4\pi} \oint \frac{d\mathbf{l} \times \mathbf{r}}{|\mathbf{r}|^3}. \quad (9.8)$$

Das Ergebnis dieser Gleichung ist somit die magnetische Flussdichte \mathbf{B} , verursacht durch die zeitlich konstante und gleichmäßige Stromverteilung I in der Spule, die auf den magnetischen Punktdipol wirkt. Eine Normierung auf den elektrischen Strom und Invertierung von \mathbf{r} führt zur Gleichung

$$\mathbf{B}' = -\frac{\mu_0}{4\pi} \oint \frac{d\mathbf{l} \times \mathbf{r}}{|\mathbf{r}|^3}. \quad (9.9)$$

Diese lässt sich abschließend in (9.7) einsetzen

$$EMF = -\frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{m} \cdot \mathbf{B}') \quad (9.10)$$

und zeigt jetzt die differentielle Form des Faraday'schen Induktionsgesetzes^x. Kernaussage dieser mathematischen Herleitung ist nun, dass die vom magnetischen Punktdipol induzierte Spannung in der Spule direkt von dem zuvor auf diesen Punktdipol wirkendem magnetischen Wechselfeld abhängig ist, welches seinerseits von der mit elektrischem Strom durchflossenen Spule erzeugt wurde. Für die Methoden PULCON oder SelPULCON hat dies folgende Konsequenz: Breiten sich elektromagnetische Wellen in der Proben- und Referenzlösung unterschiedlich aus, hat dies auch einen direkten Einfluss auf die Signalintensitäten während einer Messung. Dieser Einfluss muss, aufgrund der getrennten Messung von Probe und Referenz, berücksichtigt werden, und dies geschieht, wie in Kapitel 4.1 beschrieben, über die Impulslänge.

^x Man beachte, dass diese Gleichung wieder die Wirkung des vom Punktdipol ausgestrahlten magnetischen Feld am Ort der Spule berechnet.

9.2 Experimenteller Teil

9.2.1 Chemikalien, Geräte und Parameter

Die Tabelle 9.1 gibt einen Überblick bezüglich Lieferant, Reinheit und Konditionierung der verwendeten Chemikalien.

Tabelle 9.1: Übersicht der Lieferanten, Reinheit und Konditionierung aller verwendeten Chemikalien.

Chemikalie	Lieferant	Reinheit [†]	Konditionierung
Maleinsäure	Merck	>99%	ohne weitere Vorbehandlung
D ₂ O	Deutero GmbH	>99%	
DMSO- <i>d</i> ₆	Euriso-top	>99%	
Chloroform- <i>d</i> ₁	Euriso-top	>99%	
n-Hexan	Merck	>98%	
DMSO	Acros Organics	99,7%	
Methanol	Acros Organics	99%	<ol style="list-style-type: none"> 1. trocknen über Magnesiumspäne 2. destillieren auf Magnesiumspäne (unter Argonstrom) 3. unter Rückfluss kochen (unter Argonstrom)
Toluol	Acros Organics	99%	destillieren von Natrium/Benzophenon
Benzol	Merck	>99,7%	
1,2-Dichlorethan	Sigma-Aldrich	99%	<ol style="list-style-type: none"> 1. trocknen mit P₄O₁₀ 2. destillieren von CaH₂
Dichlormethan	Sigma-Aldrich	99%	
Ethanol	Walter CMP	99%	<ol style="list-style-type: none"> 1. trocknen mit LiAlH₄ 2. destillieren von CaH₂
Propan-2-ol	Acros Organics	99%	
2,2,2-Trifluorethanol	Acros Organics	99%	

Fortsetzung von Tabelle 9.1

Chemikalie	Lieferant	Reinheit [†]	Konditionierung
Toluol- <i>d</i> ₈	Sigma-Aldrich	>99%	1. trocknen mit CaH ₂ 2. destillieren 3. Entgasen mittels wiederholter Zyklen: a) Lösemittel einfrieren in flüssigem Stickstoff b) evakuieren des darüber befindlichen Gases c) auftauen des Lösemittels
Benzol- <i>d</i> ₆	Sigma-Aldrich	>99%	
Ethanol- <i>d</i> ₆	Sigma-Aldrich	>99%	
Dichlormethan- <i>d</i> ₂	Sigma-Aldrich	>99%	
Methanol- <i>d</i> ₄	Deutero GmbH	>99%	
1,2-Dichlorethan- <i>d</i> ₄	Deutero GmbH	>99%	
2,2,2-Trifluorethanol- <i>d</i> ₃	ARMAR	>99%	
Propan-2-ol- <i>d</i> ₈	Chemotrade Chemie-handelsgesellschaft GmbH	>99%	
Wasserstoff	Linde	6.0	ohne weitere Vorbehandlung
Argon	} zentrale Versorgung		
Wasser _{demineralisiert}			

[†]Reinheit entsprechend Herstellerangaben. Die in dieser Arbeit vorgestellte Methode „SelPULCON“ [42] bietet selber eine Kontrolloption bezüglich Reinheit der eingesetzten Lösemittel/Lösungen, wobei Verunreinigungen durch entsprechende Signale im NMR-Spektrum angezeigt werden. Bei den hier eingesetzten und aufgeführten Lösemittel/Lösungen waren im unselektiven Protonenspektrum keine entsprechenden Signale ersichtlich.

Alle Lösemittel die zur Wasserstofflöslichkeitsbestimmung dienen, wurden strikt unter anaeroben Bedingungen, d. h. unter Inertgas, aufbewahrt, um auf diese Weise die Bildung möglicher Oxidationsprodukte zu verhindern und darüber hinaus die Probe wasserfrei zu halten. Die in Kapitel 6.4.2 eingesetzten Chemikalien für die Hydrierung von COD ([Rh(Et-DuPhos)(COD)][BF₄] bzw. [Rh(DIPAMP)(COD)][BF₄] mit jeweils COD im Überschuss) wurden von Frau Anja König, die in Kapitel 6.4.3 eingesetzten Chemikalien für die Hydrierung von Zimtaldehyd zu Zimtalkohol ([FeF(T₂)][BF₄], Tris(2-(diphenyl-phosphino)phenyl) phosphin, Zimtaldehyd, Tetrahydrofuran-*d*₈, Trifluoressigsäure) von Herrn Gerrit Wienhöfer, und die in Kapitel 6.4.4 eingesetzten Chemikalien für die Kupplung von 1-Octin und Benzoesäure zu einem Allylester ([Rh(COD)(μ₂-Cl)]₂, DPEPhos, Benzoesäure und 1-Octin) entsprechend von Frau Antje Meissner geliefert und ohne weiterer Konditionierung eingesetzt.

Die meisten NMR-Messungen wurden mit einem BRUKER Avance 400 Spektrometer, unter Verwendung eines „Quattro Nucleus“ Probenkopfes [¹H, ¹³C, ³¹P, ²⁹Si]^y, durchgeführt. Bei Anwendung der multiplen Lösemittelunterdrückung wurde ein „Broadband Decoupling Inverse ¹H“^z sowie bei Einsatz von 10 mm NMR-Röhrchen ein

^y 5 mm QNP^z 5 mm BBI

„Broadband Observe, ^1H Decoupling“^{aa} Probenkopf verwendet. Die wenigen durchgeführten Routinemessungen erfolgten mit einem BRUKER Avance 300 Spektrometer mit einem „Broadband Observe, ^1H Decoupling“^{bb} Probenkopf. Die Probenköpfe wurden, wenn nicht anders angegeben, jedes Mal auf die Basisfrequenz des Spektrometers und minimale Impedanz abgestimmt. Die Integrale der unterschiedlichen Spektren wurden unter Anwendung von Standardsoftware für NMR (konkret: Topspin Version 1.3, BRUKER, Germany) ausgewertet. Sowohl für die selektiven als auch für die unselektiven Impulse wurden Standardimpulsprogramme von BRUKER bzw. selbst erstellte Modifikationen von diesen verwendet (Kapitel 9.2.4). Bei den verwendeten NMR-Röhrchen handelte es sich um 5 mm „precision J. Young NMR tubes“ (528-JY-7, Wilmad Labglass, USA). Die Tabelle 9.2 fasst die Parameter, die speziell bei den Bestimmungen der Wasserstofflöslichkeiten angewandt wurden, zusammen.

Tabelle 9.2: Zusammenfassung aller verwendeter Parameter für die Wasserstofflöslichkeitsbestimmungen.

Parameter	Bruker Nomenklatur	Wert
90° Impulsleistung (unselektiv)	PL1	-1 dB
90° Impulslänge (unselektiv)	P1	systemspezifisch
Anregungsfrequenz (unselektiv)	SFO1	400,1321850 MHz
Messtemperatur		(25,20 ± 0,05)°C
Probenröhrchenrotation		nein
Impulsform für selektive Anregung	SP1	gauss mit 1024 Datenpunkten und Abschneiden bei < 1% der maximalen Amplitude
90° Impulslänge (selektiv)	P11	80 ms
90° Impulsleistung (selektiv)	SP1	systemspezifisch
Anregungsfrequenz (selektiv)	SFO1	systemspezifisch
Akquisitionszeit	AQ	6,84 s
Zeit zwischen zwei Datenpunkten	DW	208,8 μs
Relaxationszeitverzögerung	D1	$\geq 5 \cdot T_1$
Spektrales Fenster	SWH	2394,64 Hz
Scanzahl	NS	32
Anzahl von FID Datenpunkten	TD	32 K
Anzahl der Frequenzdatenpunkte	SI	32 K (\triangleq „zero filling“ 2·TD)
Linienverbreiterungsfaktor bei der exponentiellen Multiplikation (em)	LB	1 Hz
Empfängerverstärkung	RG	2

^{aa} 10 mm BBO

^{bb} 5 mm BBO

Die Gaseinleitungs- und -zirkulationsvorrichtung [27] besteht im Wesentlichen aus einer Kolbenpumpe der Firma HIT, die über einen Linearantrieb der Firma Messen Nord betrieben wird. Die eingesetzten Magnetventile (G1/4-1,0-52-41) stammen von der Firma MV Automation. Die für die Bestimmung der Drücke in Vor- und Rücklauf verwendeten Drucktransmitter (PAA-33/80794.5-30) werden von der Firma Keller und die benötigten LED-Displays für die Druckanzeige (GIA 10 N) von der Firma GREISINGER electronic vertrieben. Alle eingebauten Kugelhähne stammen von der Firma Swagelok (1/8": SS-41S2; 6mm: SS-42S6MM), ebenso wie das Membranventil für den Haupthahn, der verwendete 4-Wege-Kugelhahn (1/8": SS-43YFS2) für das Probenschleifensystem, sowie die eingesetzten Probenahmezyylinder (als 500 ml Gasdruckvorratsflasche: 304L-HDF4-500; als Bestandteil des Reinigungssystem (40 ml): 304L-HDF2-40). Die verwendeten Absperrventile (1/8": 2A-V4LR-SS; 6mm:2F-V4LR-SS) werden von der Firma Parker vertrieben. Der benötigte Druckminderer (C200/1 50, Messing) stammt von der Firma Linde.

9.2.2 Handhabung der Gaseinleitungs- und -zirkulationsvorrichtung

Nachfolgend werden auf die wesentlichen praktischen Aspekte, die beim Einsatz der Gaseinleitungs- und -zirkulationsvorrichtung [27] relevant sind, eingegangen. Hierbei ist es unerheblich, ob es sich bei dem durchzuführenden Experiment um einen Versuch bei erhöhtem oder Atmosphärendruck handelt. Darüber hinaus wird gezeigt, wie man grundsätzlich anaerobe Bedingungen einhalten kann. Zuletzt sei noch angemerkt, das es sich bei diesen dargestellten Möglichkeiten um Handlungsempfehlungen handelt.

9.2.2.1 Befüllen des NMR-Probenröhrchens mit der zu untersuchenden Lösung

In diesem Kapitel wird beschrieben, wie man das NMR-Probenröhrchen unter anaeroben Bedingungen befüllen kann. Gezeigt wird dies am Beispiel des Saphirröhrchens. Im Falle der Glasröhrchen ist die Vorgehensweise analog bis auf eine Ausnahme (auf diese wird im Text kurz eingegangen).

Die NMR-Röhrchen bestehen jeweils aus zwei Teilen: Dem Probengefäß und den entsprechenden Verschlüssen mit den integrierten Kapillaren für die Gaszu- und -abführung. Zum Befüllen des Probengefäßes wird dieses in ein geeignetes Schlenkgefäß platziert und mit einem Septum verschlossen (Bild 9.3). Dieses verschlossene Gefäß wird mindestens fünfmal sekuriert, indem es abwechselnd evakuiert und mit Argon geflutet wird. Die Lösung, die untersucht werden soll, befindet sich vorbereitet und unter Argon gelagert in einem weiteren geeigneten an die Vakuum- und Argonleitung angeschlossenen Schlenkgefäß. Dieses Gefäß wird nun geöffnet, wobei der vorhandene Argonüberdruck ein Eindringen von Sauerstoff in das Gefäß verhindert. Zum Überführen der Lösung in das Probengefäß dient eine Spritze. Diese bringt die Lösung durch das Septum in das Probengefäß, wobei eine weitere Kanüle für einen Druckausgleich notwendig ist. Wurde die Lösung vollständig injiziert, werden Spritze und Kanülen wieder entfernt. Die Anschlusskapillaren müssen auch an die Argon- und Vakuumleitung angeschlossen und ausreichend lange mit Argon durchspült werden. Anschließend wird das jeweilige Probengefäß an die Kapillaren unter stetigen Argonstrom angeschraubt. Hier gibt es jetzt einen Unterschied zwischen Glas- und Saphirröhrchen. Beim letzteren erfolgt eine Verschraubung von Titan- und Adapterflansch mittels entsprechender Schrauben, beim Glasröhrchen dagegen ein Einschrauben des Glasgewindes in die Ver-

schlusskappe. Durch zunächst leichtes Anschrauben kann Argon durch die Lösung hindurchgeleitet werden welches anschließend in die Atmosphäre entweicht. Dies stellt sicher, dass kein Sauerstoff in der Lösung vorhanden sein kann. Zuletzt erfolgt ein vollständiges Anschrauben an den jeweiligen Kapillarsatz und das Schließen der Kugelhähne von Vor- und Rücklauf. Das am Kapillarsatz befindliche und mit der zu untersuchenden Lösung (unter Argon) befüllte NMR-Röhrchen ist damit für den Einsatz in der Druckapparatur bereit.

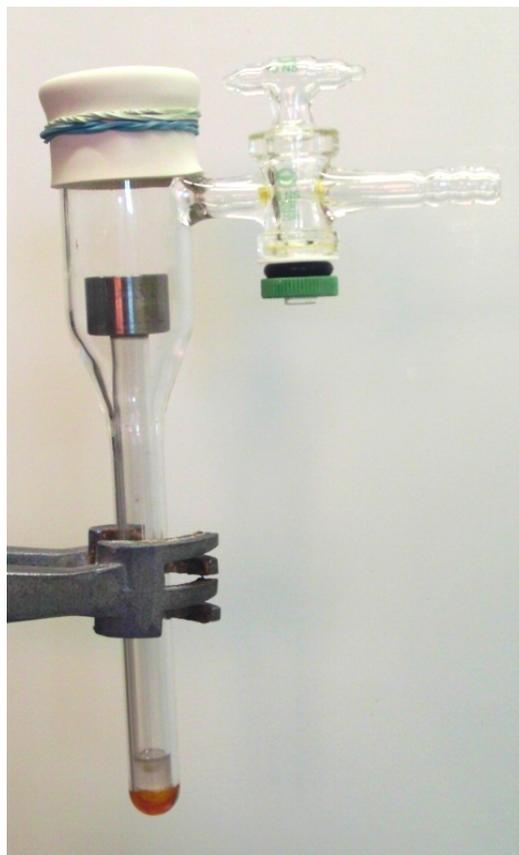


Bild 9.3: NMR-Röhrchen (Saphirröhrchen) platziert im Schlenkgefäß. Das komplette Gefäß wurde oben mit einem Septum verschlossen, welches mit Gummibändern noch zusätzlich fixiert wurde. Unten im Schlenkgefäß sieht man einen Gummipuffer (hellbraun), der einen direkten Kontakt von Gefäß- und Röhrchenboden verhindert.

9.2.2.2 Befüllen und Verwenden der Probenschleife

Zum anaeroben Befüllen der Probenschleife wird das gesamte System, bestehend aus 4-Wegehahn und Probenschleife, an die Argon- und Vakuumversorgung angeschlossen. Der 4-Wegehahn muss dabei so geschaltet sein, dass der Argonzufluss in die Probenschleife gewährleistet ist. Der entsprechende PVC-Schlauch, über den diese

Versorgung erfolgt, wird mit einer geeigneten Kanüle^{cc} durchstoßen und diese soweit eingeführt, dass die Kanüle bis in den 4-Wegehahn reicht, wodurch eine Kontamination des Gasvorlaufports am 4-Wegehahn weitestgehend verhindert wird. An das andere offene Ende des Probenschleifensystems kann, bei Bedarf, ein weiterer Schlauch angeschlossen werden, der zu Kontrollzwecken in eine Flüssigkeit taucht. Das gesamte System muss dann ausreichend lange mit Argon durchspült werden. In einer geeigneten Spritze wird die zu injizierende Flüssigkeit vorbereitet (wichtig ist hier vor allem ein zusätzlicher Argonpuffer in der Spritze) und an die Kanüle angeschlossen (Bild 9.4).

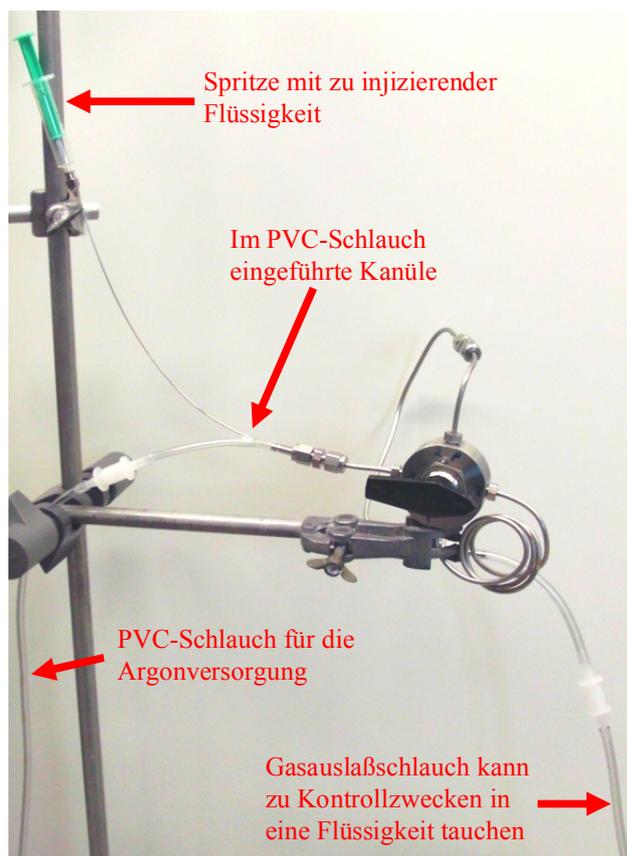


Bild 9.4: Anaerobes Befüllen der am 4-Wegehahn installierten Probenschleife.

Der Argonzustrom wird nun gestoppt und die Flüssigkeit in die Probenschleife injiziert. Durch deren Einbringen wird das in der Probenschleife befindliche Argon verdrängt, und diese füllt sich anaerob mit der gewünschten Flüssigkeit. Diese kann dabei teilweise oder vollständig, d. h. bis am anderen offenen Ende ein wenig von der injizierten Flüssigkeit wieder austritt, gefüllt werden. Nach der Injektion wird die Probenschleife, durch Betätigen des Hahns, sofort geschlossen. Dabei muss darauf geachtet werden, dass die eingeführte Kanüle nicht gequetscht wird. Im Falle einer vollständigen Füllung der Probenschleife, so dass, wie gerade beschrieben, ein wenig Flüssigkeit am offenen Ende ausgetreten ist, ist eine Reinigung des jetzt geöffneten Kanals erforderlich.

^{cc} Im gezeigten Beispiel handelte es sich um eine Kanüle von der Firma Sigma-Aldrich mit der Länge 10 inch und einer Dicke von 20 gauge (Z117129-1EA).

Anschließend kann das so präparierte Probenschleifensystem, wie in Kapitel 6.3 beschrieben, an die Druckapparatur angeschlossen und betrieben werden.

9.2.2.3 Verwendung der Anlage (Bild 6.1)

In diesem Kapitel wird die Inbetriebnahme und Verwendung der Gaseinleitungs- und -zirkulationsvorrichtung [27] beschrieben. Ausgangspunkt ist die Anlage mit dem installierten und im Spektrometer platzierten NMR-Probenröhrchen und dem, im Bedarfsfall, angebrachtem Probenschleifensystem (Kapitel 6.3). Zunächst muss die gesamte Druckapparatur mindestens fünfmal sekuriert werden, um den enthaltenen Luftsauerstoff zu entfernen. Dies geschieht, wie bereits beim Probenröhrchen (Kapitel 9.2.2.1), durch abwechselndes Evakuieren und Fluten der Anlage mit Argon. Dazu müssen der Haupthahn, sowie die beiden Absperrventile geöffnet sein. Nach vollständigem Sekurieren wird der Haupthahn geschlossen, wobei die Anlage unter Vakuum stehen sollte, damit keine Gasmischungen auftreten. Soll keine Substratzugabe (gasförmig) über die Druckapparatur erfolgen, kann der folgende Arbeitsschritt unter Punkt a) übergangen werden.

- a) Das Absperrventil für den Bypass kann zunächst geöffnet bleiben. Durch Öffnen des Hahns am entsprechenden Gasvorratsgefäß gelangt das gasförmige Substrat in die Druckapparatur, wobei der entsprechende Druck an den LED-Displays abgelesen werden kann. Bevor der Vor- und Rücklauf zum NMR-Röhrchen über die Kugelhähne geöffnet werden können, muss die Druckdifferenz zwischen Röhrchen und Druckapparatur beachtet werden. Ist der Druck im Röhrchen größer, muss, um ein Eindringen der Reaktionslösung in die Kapillaren zu vermeiden, zunächst der Rücklauf geöffnet werden. Ist der Druck dagegen in der Apparatur größer, wird zuerst der Vorlauf geöffnet. Anschließend kann die Pumpe über die entsprechende Steuereinheit eingeschaltet^{dd} und das Absperrventil für den Druckausgleich geschlossen werden. Über die Pumpe strömt nun das Substrat durch die Reaktionslösung. Nach angemessener Wartezeit kann dann der Hahn zum Vorratsgefäß und das Absperrventil des Bypasses geschlossen, das Druckausgleichsabsperrentil geöffnet, sowie die Pumpe wieder ausgeschaltet werden. Falls gewünscht, lassen sich nun Spektren von der Lösung aufnehmen.

Das Bypassabsperrentil muss jetzt geschlossen sein. Die Gasdruckflasche wird über den entsprechenden Hahn geöffnet. Der gewünschte Gasdruck wird dann über das Druckminderventil eingestellt (der Gasdruck in der Druckapparatur kann dabei über die LED-Displays abgelesen werden). Falls die Kugelhähne für Vor- und Rücklauf am Kapillarsatz noch geschlossen sind, sollte zunächst, wenn möglich, ein Gasdruck eingestellt werden, der geringfügig größer ist, als der vorherrschende Druck im NMR-Röhrchen. Ist dies der Fall, kann erst der Kugelhahn für den Vorlauf und anschließend der für den Rücklauf geöffnet werden. Ist dagegen ein größerer Druck in der Apparatur jedoch nicht einzustellen, erfolgt das Öffnen der Ventile in umgekehrter Reihenfolge, d. h. zuerst der Kugelhahn für den Rücklauf und anschließend der für den Vorlauf. Falls notwendig lässt sich jetzt der Druck in der Apparatur auf den gewünschten Gasdruck (maximal 50 bar) erhöhen. Damit das Gas durch die Apparatur

^{dd} Z. B. mit $\dot{v} = 1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

strömt, wird die Pumpe über die Steuereinheit eingeschaltet^{dd} und das Druckausgleichsventil geschlossen. Jetzt kann der Versuch wie geplant durchgeführt werden. Falls es die NMR-Messungen notwendig machen, lässt sich der Gasfluss während einer Messung durch Öffnen des Druckausgleichsventils unterbrechen. Dies kann z. B. bei Protonenmessungen erforderlich sein, da die Gasblasen in der Lösung die Magnetfeldhomogenität negativ beeinflussen und damit die Spektrenqualität verschlechtert.

9.2.3 Herstellen gesättigter Wasserstofflösungen

Alle Proben zur Wasserstoffkonzentrationsbestimmung waren grundsätzlich gesättigt. Um derartige Lösungen herzustellen, wird ein Schlenkgefäß, der ein Magnetrührstab enthält und an dessen obere Öffnung ein Ansatzstutzen für NMR-Röhrchen (ausgestattet mit J Young-Ventilen) angebracht ist, verwendet. Diese Vorrichtung inklusive NMR-Röhrchen wird an die Gas- und Vakuumversorgung sowie einen Blasenähler angeschlossen und sechsmal sekuriert. 4 mL des nicht deuterierten Lösemittels, ebenso wie 0,2 mL des deuterierten Lösemittels, werden über eine Spritze in das System injiziert. Hierbei sei angemerkt, dass für die in dieser Arbeit beschriebene Methode zur Wasserstofflöslichkeitsbestimmung (Kapitel 4) das Vorhandensein einer deuterierten Substanz nicht unbedingt erforderlich ist, hier jedoch zur Feld-Frequenz-Stabilisierung (Lock) benutzt wurde. Das Entgasen des Lösemittels erfolgt schließlich durch mehrfaches Wiederholen des folgenden Zyklus:

- a) Lösemittel einfrieren in flüssigem Stickstoff
- b) Evakuieren des darüber befindlichen Gases
- c) Auftauen des Lösemittels

Nach dem das Lösemittel schließlich wieder flüssig ist, wird Wasserstoffgas aufgedrückt (ca. 1,5 bar) und die gesamte Apparatur im Thermostaten auf $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ temperiert. Anschließend wird der Magnetrührer eingeschaltet und nach ca. 2 Minuten zusätzlich der Blasenähler geöffnet (dies führt zu einem Druckausgleich gegen der Atmosphärendruck). Die Probe wird jetzt für ca. 30 Minuten gerührt. Vorversuche mit Methanol und Sättigungszeiten von 15, 30 und 60 Minuten haben dabei gezeigt, dass bereits nach einer Rührzeit von 15 Minuten die Lösung gesättigt war. Nichtsdestotrotz wurde jede der Lösungen für ca. eine halbe Stunde gerührt.

Blasenähler und Schlenkgefäß werden geschlossen und die wasserstoffgesättigte Lösung im Thermostaten in das J Young-Röhrchen überführt, wobei, um die Gasphase über der Lösung so klein wie möglich zu halten, dieses Röhrchen beinahe vollständig gefüllt werden muss. Zuletzt wird das J. Young-Röhrchen geschlossen, vom Ansatzstutzen abgenommen und steht für die NMR-Messung bereit.

Alternativ lässt sich eine Wasserstofflösung direkt in Messposition unter Verwendung der Gaseinleitungs- und -zirkulationsvorrichtung, in Anlehnung der Beschreibung in Kapitel 9.2.2.3, herstellen.

9.2.4 Verwendete Impulsprogramme

Original Bruker Impulsprogramm „zg“ zur Aufnahme unselektiver Spektren

```

1 ze
2 30m
  d1
  p1 ph1
  go=2 ph31
  30m mc #0 to 2 F0(zd)
exit

ph1=0 2 2 0 1 3 3 1
ph31=0 2 2 0 1 3 3 1

```

```

;p11 : f1 channel - power level for pulse (default)
;p1 : f1 channel - high power pulse
;d1 : relaxation delay; 1-5 * T1
;NS: 1 * n, total number of scans: NS * TD0

```

Modifiziertes zg-Impulsprogramm „zg0-RK“ zur Aufnahme einer Serie unselektiver Spektren mit definierten Zeitabständen

```

1 ze
2 d1
3 p0 ph1
  go=2 ph31
  d30 wr #0 if #0 zd
  lo to 3 times td1
exit

ph1=0 2 1 3
ph31=0 2 1 3

```

```

;p11 : f1 channel - power level for pulse (default)
;p0 : f1 channel - 20 to 90 degree high power pulse
;d1 : relaxation delay; 1-5 * T1
;d30: Zeitlicher Abstand der Einzelspektren d30 > 30 ms, d30 >= d1
;NS: 4 * n

```

```
;DS: Null, wenn d30 > d1 (DS werden nur beim 1. Exp ausgef.)
;td1: number of experiments, Gesamtzeit td1*[(D1+AQ)*NS+(D30-D1)]
```

Original Bruker Impulsprogramm „zg30“ zur Aufnahme unselektiver Spektren mit einem Flipwinkel von 30°

```
1 ze
2 30m
  d1
  p1*0.33 ph1
  go=2 ph31
  30m mc #0 to 2 F0(zd)
exit

ph1=0 2 2 0 1 3 3 1
ph31=0 2 2 0 1 3 3 1
```

```
;p11 : f1 channel - power level for pulse (default)
;p1 : f1 channel - 90 degree high power pulse
;d1 : relaxation delay; 1-5 * T1
;NS: 1 * n, total number of scans: NS * TD0
```

Original Bruker Impulsprogramm „zgig30“ zur Aufnahme unselektiver Spektren mit einem Flipwinkel von 30° inklusive Breitbandunterdrückung (inverse gated)

```
d11=30m"

1 ze
  d11 pl12:f2
2 30m do:f2
  d1
  p1*0.33 ph1
  go=2 ph31 cpd2:f2
  30m do:f2 mc #0 to 2 F0(zd)
exit

ph1=0 2 2 0 1 3 3 1
ph31=0 2 2 0 1 3 3 1
```

```
;p11 : f1 channel - power level for pulse (default)
;p112: f2 channel - power level for CPD/BB decoupling
```

```

;p1 : f1 channel - 90 degree high power pulse
;d1 : relaxation delay; 1-5 * T1
;d11: delay for disk I/O [30 msec]
;NS: 1 * n, total number of scans: NS * TD0
;cpd2: decoupling according to sequence defined by cpdprg2
;pcpd2: f2 channel - 90 degree pulse for decoupling sequence

```

Modifiziertes zgig-Impulsprogramm „zg0ig-RK“ zur Aufnahme einer Serie unselektiver Spektren mit definierten Zeitabständen inklusive Breitbandunterdrückung (inverse gated)

```

1 ze
  d11 pl12:f2
2 30m do:f2
  d1
3 p0 ph1
  go=2 ph31 cpd2:f2
  d1 do:f2 wr #0 if #0 zd
  d30
  lo to 3 times td1
exit

ph1=0 2 2 0 1 3 3 1
ph31=0 2 2 0 1 3 3 1

```

```

;p11 : f1 channel - power level for pulse (default)
;p112: f2 channel - power level for CPD/BB decoupling
;p0 : for any flip angle
;d1 : relaxation delay; 1-5 * T1
;d11: delay for disk I/O [30 msec]
;NS: 1 * n, total number of scans: NS * TD0
;d30: Zeitlicher Abstand der Einzelspektren
;td1: Anzahl der Einzelspektren

```

Original Bruker Impulsprogramm „zgps“ zur Aufnahme unselektiver Spektren mit selektiver Signalunterdrückung

```

"d12=20u"

1 ze
2 30m

```

```

3 p18:sp6:f1 ph29
4u
lo to 3 times l6
d12 p1:f1
p1 ph1
go=2 ph31
30m mc #0 to 2 F0(zd)
exit

ph1=0 2 2 0 1 3 3 1
ph29=0
ph31=0 2 2 0 1 3 3 1

```

```

;p1 : f1 channel - power level for pulse (default)
;sp6: f1 channel - shaped pulse for presaturation
;p1 : f1 channel - 90 degree high power pulse
;p18: f1 channel - presaturation using shaped pulse
;d12: delay for power switching [20 usec]
;l6: p18 * 16 = total duration of presaturation
;NS: 1 * n, total number of scans: NS * TD0
;use 100msec pulse of square shape defined by 1000 points

```

Modifiziertes zgps-Impulsprogramm „zgps_d1_p2D“ zur Aufnahme einer Serie unselektiver Spektren mit definierten Zeitabständen inklusive selektiver Signalunterdrückung

```

"d12=20u"
"d2=d1-p18*l6"
"d31=d30-p18*l6"

1 ze
2 d2
3 p18:sp6:f1 ph29
4u
lo to 3 times l6
d12 p1:f1
p1 ph1
go=2 ph31
d31 wr #0 if #0 zd
lo to 3 times td1
exit

```

```

ph1=0 2 1 3
ph29=0
ph31=0 2 1 3

;p11 : f1 channel - power level for pulse (default)
;sp6: f1 channel - shaped pulse for presaturation
;p1 : f1 channel - 90 degree high power pulse
;p18: f1 channel - presaturation using shaped pulse
;d1 : relaxation delay; 1-5 * T1; d1 >= p18*I6
;d12: delay for power switching [20 usec]
;d30: delay between the experiments; d30 > 30ms, d30 >= d1
;l6: p18 * I6 = total duration of presaturation; this time is part of the relaxation delay
;NS: 1 * n, total number of scans: NS * TD0
;td1: number of experiments; total time td1*[(D1+AQ)*NS+(D30-D1)]
;use 100msec pulse of square shape defined by 1000 points

```

Original Bruker Impulsprogramm „selzg“ zur Aufnahme selektiver Spektren

```

1 ze
2 30m
d1
4u p10:f1
p11:sp1:f1 ph1:r
go=2 ph31
30m mc #0 to 2 F0(zd)
exit

ph1=0 2 2 0 1 3 3 1
ph31=0 2 2 0 1 3 3 1

```

```

;p10 : 120dB
;p11 : f1 channel - power level for pulse (default)
;sp1: f1 channel - shaped pulse
;p11: f1 channel - 90 (or 270) degree shaped pulse
;d1 : relaxation delay; 1-5 * T1
;NS: 1 * n, total number of scans: NS * TD0
;phcor 1 : phasedifference between power levels sp1 and p11
;choose p11 according to desired selectivity

```

```
;the flip-angle is determined by the amplitude
;set O1 on resonance on the multiplet to be excited or use spoofs
```

Modifiziertes selzg-Impulsprogramm „selzg_p2D“ zur Aufnahme einer Serie selektiver Spektren mit definierten Zeitabständen

```
1 ze
2 d1
3 4u p10:f1
   p11:sp1:f1 ph1:r
   go=2 ph31
   d30 wr #0 if #0 zd
   lo to 3 times td1
exit

ph1=0 2 1 3
ph31=0 2 1 3

;p10 : 120dB
;p11 : f1 channel - power level for pulse (default)
;sp1: f1 channel - shaped pulse
;p11: f1 channel - 90 (or 270) degree shaped pulse
;d1 : relaxation delay; 1-5 * T1
;NS: 4 * n
;d30: delay between the experiments; d30 > 30ms, d30 >= d1
;DS: Werden nur beim 1. Exp ausgefuehrt
;td1: number of experiments, total time td1*[(D1+AQ)*NS+(D30-D1)]
;phcor 1 : phasedifference between power levels sp1 and p11
;choose p11 according to desired selectivity
;the flip-angle is determined by the amplitude
;set O1 on resonance on the multiplet to be excited or use spoofs
```

Modifiziertes selzg-Impulsprogramm „selzgv“ zur Aufnahme von acht selektiven Spektren mit optional unterschiedlich einstellbaren Impulslängen und/oder Impulsleistung und/oder Impulsform

```
1 zd
2 d1
   4u p10:f1
   p11:sp1:f1 ph1:r
```

```
go=2 ph31
30m wr #0 if #0 zd
3 d1
4u pl0:f1
p12:sp2:f1 ph1:r
go=3 ph31
30m wr #0 if #0 zd
4 d1
4u pl0:f1
p13:sp3:f1 ph1:r
go=4 ph31
30m wr #0 if #0 zd
5 d1
4u pl0:f1
p14:sp4:f1 ph1:r
go=5 ph31
30m wr #0 if #0 zd
6 d1
4u pl0:f1
p15:sp5:f1 ph1:r
go=6 ph31
30m wr #0 if #0 zd
7 d1
4u pl0:f1
p16:sp6:f1 ph1:r
go=7 ph31
30m wr #0 if #0 zd
8 d1
4u pl0:f1
p17:sp7:f1 ph1:r
go=8 ph31
30m wr #0 if #0 zd
exit

ph1=0 2 2 0 1 3 3 1
ph31=0 2 2 0 1 3 3 1
```

```
;pl0 : 120dB
```

```
;pl1 : f1 channel - power level for pulse (default)
```

```
;sp1-7: f1 channel - shaped pulse
```

```

;p11-17: f1 channel - 90 (or 270) degree shaped pulse
;d1 : relaxation delay; 1-5 * T1
;NS: 1 * n, total number of scans: NS * TD0
;phcor 1 : phasedifference between power levels sp1 and p11
;choose p11 according to desired selectivity
;the flip-angle is determined by the amplitude
;set O1 on resonance on the multiplet to be excited or use spoffs

```

Original Bruker Impulsprogramm „t1ir“ zur Bestimmung der T_1 -Zeit mittels des Inversion-Recovery-Experiments unter Verwendung von unselektiven Impulsen

```

"p2=p1*2"
"d11=30m"

1 ze
2 d1
  p2 ph1
  vd
  p1 ph2
  go=2 ph31
  d11 wr #0 if #0 ivd
  lo to 1 times td1
exit

ph1=0 2
ph2=0 0 2 2 1 1 3 3
ph31=0 0 2 2 1 1 3 3

```

```

;p11 : f1 channel - power level for pulse (default)
;p1 : f1 channel - 90 degree high power pulse
;p2 : f1 channel - 180 degree high power pulse
;d1 : relaxation delay; 1-5 * T1
;d11: delay for disk I/O [30 msec]
;vd : variable delay, taken from vd-list
;NS: 8 * n
;DS: 4
;td1: number of experiments = number of delays in vd-list
;FnMODE: undefined
;define VDLIST
;this pulse program produces a ser-file (PARMOD = 2D)

```

Modifiziertes t1ir-Impulsprogramm „t1ir_sel“ zur Bestimmung der T_1 -Zeit mittels des Inversion-Recovery-Experiments unter Verwendung von selektiven Impulsen

```

"d11=30m"

1 ze
2 30m
  d1
  4u pl0:f1
  p11:sp2:f1 ph1:r
  vd
  p11:sp1:f1 ph2:r
  go=2 ph31
  d11 wr #0 if #0 ivd
  lo to 1 times td1
exit

ph1=0 2
ph2=0 2 2 0 1 3 3 1
ph31=0 2 2 0 1 3 3 1

;p10 : 120db
;p11 : f1 channel - power level for pulse (default)
;sp1 : f1 channel - 90 degree shaped pulse
;sp2 : f1 channel - 180 degree shaped pulse
;p11 : f1 channel - 90 (or 180) degree shaped pulse
;d1 : relaxation delay; 1-5 * T1
;d11: delay for disk I/O [30 msec]
;vd : variable delay, taken from vd-list
;NS: 8 * n
;DS: 4
;td1: number of experiments = number of delays in vd-list
;FnMODE: undefined
;phcor 1 : phasedifference between power levels sp1 and p11
;choose p11 according to desired selectivity (e.g. 80ms)
;the flip angel is determined by the amplitude
;set O1 on resonance on the multiplet to be excited or use spoofs
;define VDLIST
;this pulse program produces a ser-file (PARMOD = 2D)

```

Original Bruker Impulsprogramm „cpmg“ zur Bestimmung der T_2 -Zeit mittels des Carr-Purcell-Meiboom-Gill-Experiment unter Verwendung von unselektiven Impulsen

```
"p2=p1*2"
```

```
"d11=30m"
```

```
1 ze
```

```
2 d1
```

```
  p1 ph1
```

```
3 d20
```

```
  p2 ph2
```

```
  d20
```

```
  lo to 3 times c
```

```
  go=2 ph31
```

```
  d11 wr #0 if #0 ivc
```

```
  lo to 1 times td1
```

```
exit
```

```
ph1=0 0 2 2 1 1 3 3
```

```
ph2=1 3 1 3 0 2 0 2
```

```
ph31=0 0 2 2 1 1 3 3
```

```
;p11 : f1 channel - power level for pulse (default)
```

```
;p1 : f1 channel - 90 degree high power pulse
```

```
;p2 : f1 channel - 180 degree high power pulse
```

```
;d1 : relaxation delay; 1-5 * T1
```

```
;d11: delay for disk I/O [30 msec]
```

```
;d20: fixed echo time to allow elimination of diffusion
```

```
; and J-mod. effects
```

```
;vc : variable loop counter, taken from vc-list
```

```
;NS: 8 * n
```

```
;DS: 16
```

```
;td1: number of experiments = number of values in vc-list
```

```
;define VCLIST
```

```
;this pulse program produces a ser-file (PARMOD = 2D)
```

```
;d20: d20 should be << 1/J ,but > (50 * P2)
```

```
;vc : vc should contain even numbers to provide
```

```
; for cancellation of 180 degree pulse errors
```

Modifiziertes cpmg-Impulsprogramm „selcpmgwp180“ zur Bestimmung der T_2^* -Zeit mittels des modifizierten Carr-Purcell-Meiboom-Gill-Experiment unter Verwendung von selektiven Impulsen

```

"d11=30m"

1 ze
2 d1
  4u pl0:f1
  p11:sp1:f1 ph1:r
3 d20
  lo to 3 times c
  go=2 ph31
  d11 wr #0 if #0 ivc
  lo to 1 times td1
exit

ph1=0 0 2 2 1 1 3 3
ph2=1 3 1 3 0 2 0 2
ph31=0 0 2 2 1 1 3 3

;p10 : 120db
;p11 : f1 channel - power level for pulse (default)
;sp1 : f1 channel - 90 degree shaped pulse
;d1 : relaxation delay; 1-5 * T1
;d11: delay for disk I/O [30 msec]
;d20: fixed echo time to allow elimination of diffusion
;   and J-mod. effects
;vc : variable loop counter, taken from vc-list
;NS: 8 * n
;DS: 16
;td1: number of experiments = number of values in vc-list
;define VCLIST
;this pulse program produces a ser-file (PARMOD = 2D)
;d20: d20 should be << 1/J ,but > (50 * P2)
;vc : vc should contain even numbers to provide
;   for cancellation of 180 degree pulse errors

```

