

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

4.1 Auswahl der untersuchte Systeme

4.1.1 Austauschende Spezies

Am Anfang jeder systematischen Untersuchung steht die Frage nach einem geeigneten Reaktionssystem. Es muß einerseits meßtechnisch zugänglich sein und auf der anderen Seite gestatten, die untersuchten Parameter, in diesem Fall beispielsweise die Basenstärke, zu manipulieren, ohne daß sich das Reaktionssystem in seinen übrigen Eigenschaften verändert. Denn nur dann ist eine eindeutige Zuordnung des beobachteten Effektes möglich. Zur Untersuchung des Protonenselbstaustausches wurde in dieser Arbeit die Substanzgruppe der *para*-substituierten *N,N*-Dimethylaniline (Abbildung 4.1) gewählt, weil sie diese Anforderungen in hohem Maße erfüllt:

- Das protonierte Amin ist bei Verwendung eines geeigneten Gegenions (Trifluormethansulfonat) auch noch in aprotischen Lösemitteln geringer Polarität in ausreichender Konzentration löslich.
- Die Auswertung der dynamischen NMR-Spektren mittels vollständiger Linienformanalyse läßt sich unkompliziert durchführen, da die Sondenkerne nicht ausgetauscht

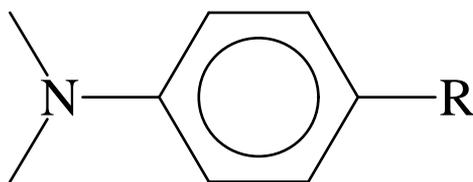


Abbildung 4.1: Die zur Untersuchung des Protonenselbstaustausches gewählte Gruppe der *para*-substituierten *N,N*-Dimethylaniline.

werden. Obwohl es sich um einen *intermolekularen* Protonentransfer handelt, kann die Auswertung daher wie im Fall des theoretisch wesentlich einfacher zu behandelnden *intramolekularen* Austausches vorgenommen werden („two-site exchange“ für die aromatischen Ringprotonen). Dazu läßt sich das allgemein etablierte Programm DNMR5 von G. Binsch [58] einsetzen.

- Im Vergleich zur Analyse von Singulettsignalen gestatten die durch die Kopplung der aromatischen Protonen erzeugten Multiplettsignale eine präzisere Linienformanalyse, denn das Verschmelzen bzw. das Erscheinen der Kopplungen unterschiedlicher Größe (circa 0.3 Hz, 3 Hz und 9 Hz) bewirkt eine deutlichere Veränderung der Linienform in Abhängigkeit von der Austauschgeschwindigkeit als die reine Änderung der Halbwertsbreite bei nicht koppelnden Systemen. Dadurch erhöht sich die Genauigkeit der aus den DNMR-Spektren bestimmten Geschwindigkeitskonstanten pseudo erster Ordnung.
- Die Differenz der chemischen Verschiebungen der protonierten und der unprotonierten Form der Aniline ist im allgemeinen unterschiedlich für die *ortho*- und *meta*-Protonen. Dadurch stehen zwei Zeitskalen zur Verfügung, die zusammen eine Auswertung über einen größeren Bereich von Lebensdauern gestatten. Da es sich um eine bimolekulare Reaktion handelt, bedeutet dies eine Vergrößerung des auswertbaren Konzentrationsbereiches und damit, bei gleichem Fehler in der Geschwindigkeitkonstanten pseudo erster Ordnung, einen geringeren Fehler in der aus der Konzentrationsabhängigkeit bestimmten bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten.

| R | CH ₃ | Br | COOEt | CN | NO ₂ |
|-----------------|-----------------|------|-------|------|-----------------|
| pK _a | 5,63 | 4,23 | 3,5 | 1,78 | 0,61 |

Tabelle 4.1: Die Azidität der Aniliniumionen BH⁺ in Wasser. **R** bezeichnet den *para*-Substituenten. Der Wert für *p*-COOEt-BH⁺ stammt aus [64], alle übrigen Werte sind [65] entnommen.

- Der entscheidende Vorteil der *para*-substituierte *N,N*-Dimethylaniline ist jedoch, daß sich über den *para*-Substituenten die Elektronendichte am Basenzentrum mit vernachlässigbarem Einfluß auf die lokale Geometrie und die sterischen Anforderungen der Reaktion variieren läßt. Dadurch kann der Einfluß elektronischer Effekte getrennt von sterischen Effekten untersucht werden. Dies ist von hoher Bedeutung, da sterischen Faktoren bei Protonentransferreaktionen zunehmend mehr Bedeutung zugemessen wird [27]. Die große Variationsbreite der Elektronendichte am Stickstoff in Abhängigkeit der gewählten *para*-Substituenten ist deutlich erkennbar an der unterschiedlichen Azidität der jeweils korrespondierenden Aniliniumionen, die sich über einen Bereich von fünf Größenordnungen erstreckt (s. Tabelle 4.1).

4.1.2 Gegenion zum Aniliniumion

Versuche mit unterschiedlichen Gegenionen ergaben, daß Trifluormethansulfonat am besten geeignet ist. Da es keine Wasserstoffatome enthält, ist es im ¹H-NMR Spektrum nicht sichtbar. Dadurch ist eine Überlagerung mit den dynamischen Signalen ausgeschlossen. Aufgrund der schwachen Basizität von CF₃SO₃⁻ nimmt dieses nicht in nachweisbarem Maß am Protonentransfer teil. Da Trifluormethansulfonsäure kommerziell auch deuteriert erhältlich ist, läßt sich der Isotopeneffekt bequem studieren.

4.1.3 Lösemittel

Der Hauptteil der Untersuchungen wurde in Acetonitril-*d*₃ durchgeführt, da dieses Lösemittel mehrere Vorteile vereint: Zuerst einmal ist es aprotisch, d. h. es kann nicht über einen

| Lösemittel | Acetonitril- d_3 | Nitromethan- d_3 | 1,4-Dioxan- d_8 |
|---|--------------------|--------------------|-------------------|
| Schmelzpunkt [°C] | -42 | -26 | 11 |
| Siedepunkt [°C] | 79 | 100 | 100 |
| Dynam. Viskosität (22°C)[mPa·s] | 0,39 | 0,62 | 1,21 |
| Dielektrizitätszahl ϵ | 37,5 | 35,9 | 2,2 |
| Dipolmoment [D] | 3,5 | 3,1 | 0,4 |
| Brechungsindex (20°C) n | 1,342 | 1,38 | 1,4196 |
| Polaritätsparameter $\gamma = \frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon}$ | 0,529 | 0,497 | 0,042 |
| Chem. Verschiebung ^1H | 1,93 | 4,33 | 3,53 |

Tabelle 4.2: Ausgesuchte Eigenschaften der zur Untersuchung des Protonenselbstaustausches verwendeten Lösemittel (entnommen: [67]).

Relaymechanismus [66] am Protonentransfer teilnehmen. Daneben hat es durch seine hohe relative Dielektrizitätszahl gute Löseeigenschaften für die protonierten Aniline. Die hohe Dielektrizitätszahl erlaubt in Verbindung mit dem ziemlich tiefen Erstarrungspunkt auch die Untersuchung von Protonenselbstaustauschreaktionen mit kleiner Aktivierungsbarriere. Außerdem ist die geringe Viskosität von Acetonitril vorteilhaft für die Kernresonanzspektroskopie, da Spektren höchster Auflösung nur in niedrig viskosen Lösemitteln möglich sind [61, S. 33]. Die Eigenschaften von Acetonitril und von zwei weiteren, für ergänzende Untersuchungen verwendete Lösemittel, sind in Tabelle 4.2 zusammengestellt.

4.2 Akquisition und Auswertung der NMR-Daten

4.2.1 Statische spektrale Parameter

Zur Auswertung der dynamischen NMR-Spektren ist es erforderlich, die statischen spektralen Parameter der Substrate zu kennen. Diese wurden daher unabhängig von den dynamischen Messungen bestimmt. Zu diesem Zweck wurden Proben der reinen Aniline sowie

| R = | T /K | δ_{ortho} | δ_{meta} | J(o,o') | J(o,m) | J(o,m') | J(m,m') | T_2^{eff} /s |
|-----------------|-------|------------------|-----------------|---------|--------|---------|---------|----------------|
| CH ₃ | 328.3 | 6.676 | 7.012 | 2.56 | 8.55 | 0.30 | 2.65 | 0.49 |
| | 304.4 | 6.666 | 7.005 | 2.57 | 8.55 | 0.30 | 2.48 | 0.48 |
| | 270.5 | 6.653 | 6.996 | 2.56 | 8.49 | 0.31 | 2.60 | 0.49 |
| | 239.9 | 6.643 | 6.989 | 2.54 | 8.50 | 0.33 | 2.62 | 0.46 |
| Br | 328.5 | 6.654 | 7.287 | 2.59 | 9.11 | 0.31 | 2.62 | 0.50 |
| | 304.7 | 6.644 | 7.282 | 2.74 | 8.96 | 0.31 | 2.48 | 0.48 |
| | 282.0 | 6.634 | 7.279 | 2.61 | 8.97 | 0.30 | 2.60 | 0.50 |
| | 241.8 | 6.616 | 7.275 | 2.54 | 8.88 | 0.33 | 2.41 | 0.44 |
| COOEt | 328.6 | 6.716 | 7.828 | 2.43 | 8.90 | 0.31 | 2.62 | 0.72 |
| | 307.1 | 6.704 | 7.820 | 2.51 | 8.97 | 0.29 | 2.48 | 0.79 |
| | 280.0 | 6.689 | 7.810 | 2.65 | 8.39 | 0.29 | 2.62 | 0.75 |
| | 242.5 | 6.667 | 7.795 | 2.92 | 8.98 | 0.30 | 3.05 | 0.80 |
| CN | 328.2 | 6.736 | 7.475 | 2.74 | 8.78 | 0.41 | 2.19 | 0.73 |
| | 306.8 | 6.728 | 7.479 | 2.73 | 8.81 | 0.44 | 2.16 | 0.77 |
| | 276.7 | 6.713 | 7.478 | 2.75 | 8.85 | 0.45 | 2.19 | 0.71 |
| | 253.3 | 6.702 | 7.481 | 2.71 | 8.85 | 0.44 | 2.18 | 0.76 |
| NO ₂ | 328.3 | 6.708 | 8.065 | 3.03 | 9.47 | 0.18 | 3.20 | 0.88 |
| | 307.7 | 6.696 | 8.061 | 3.00 | 9.30 | 0.19 | 2.97 | 1.00 |
| | 281.8 | 6.680 | 8.057 | 2.92 | 9.96 | 0.18 | 2.73 | 0.94 |
| | 242.2 | 6.668 | 8.053 | 2.90 | 9.65 | 0.18 | 2.57 | 0.92 |

Tabelle 4.3: Spektrale Parameter der unprotonierten Formen der *N,N*-Dimethylaniline in Acetonitril. **R** bezeichnet den *para*-Substituenten.

| R = | T /K | δ_{ortho} | δ_{meta} | J(o,o') | J(o,m) | J(o,m') | J(m,m') | T_2^{eff} /s |
|-----------------|-------|------------------|-----------------|---------|--------|---------|---------|----------------|
| CH ₃ | 328.3 | 7.429 | 7.401 | 2.62 | 8.56 | 0.29 | 2.60 | 0.50 |
| | 304.4 | 7.424 | 7.392 | 2.60 | 8.42 | 0.30 | 2.60 | 0.50 |
| | 270.5 | 7.415 | 7.379 | 2.63 | 8.55 | 0.29 | 2.57 | 0.50 |
| | 239.9 | 7.410 | 7.368 | 2.50 | 8.50 | 0.29 | 2.63 | 0.40 |
| Br | 328.5 | 7.500 | 7.763 | 2.65 | 8.82 | 0.30 | 2.65 | 0.47 |
| | 304.7 | 7.495 | 7.757 | 2.66 | 8.86 | 0.27 | 2.59 | 0.48 |
| | 282.0 | 7.490 | 7.752 | 2.60 | 8.83 | 0.30 | 2.66 | 0.49 |
| | 241.8 | 7.483 | 7.743 | 2.60 | 8.85 | 0.30 | 2.58 | 0.50 |
| COOEt | 328.6 | 7.700 | 8.186 | 2.24 | 8.79 | 0.27 | 2.51 | 0.82 |
| | 307.1 | 7.694 | 8.180 | 2.41 | 8.53 | 0.32 | 2.29 | 0.77 |
| | 280.0 | 7.690 | 8.171 | 2.24 | 8.64 | 0.32 | 2.43 | 0.77 |
| | 242.5 | 7.680 | 8.160 | 2.55 | 8.54 | 0.31 | 2.37 | 0.77 |
| CN | 328.2 | 7.959 | 7.741 | 2.94 | 8.58 | 0.35 | 1.97 | 0.66 |
| | 306.8 | 7.962 | 7.738 | 2.70 | 8.55 | 0.40 | 1.86 | 0.69 |
| | 276.7 | 7.962 | 7.731 | 2.95 | 8.46 | 0.42 | 1.69 | 0.65 |
| | 253.3 | 7.964 | 7.729 | 2.67 | 8.52 | 0.42 | 1.80 | 0.68 |
| NO ₂ | 328.3 | 7.866 | 8.391 | 2.82 | 9.14 | 0.20 | 3.25 | 1.03 |
| | 307.7 | 7.857 | 8.390 | 2.93 | 9.11 | 0.19 | 3.16 | 0.97 |
| | 281.8 | 7.852 | 8.389 | 3.04 | 9.26 | 0.23 | 2.86 | 0.96 |
| | 242.2 | 7.838 | 8.388 | 3.02 | 9.10 | 0.19 | 2.95 | 0.97 |

Tabelle 4.4: Spektrale Parameter der protonierten Formen der *N,N*-Dimethylaniline in Acetonitril. **R** bezeichnet den *para*-Substituenten.

| | T /K | δ_{ortho} | δ_{meta} | $J(o,o')$ | $J(o,m)$ | $J(o,m')$ | $J(m,m')$ | T_2^{eff} /s |
|-----------------|-------|------------------|-----------------|-----------|----------|-----------|-----------|----------------|
| B | 352.3 | 6.666 | 8.058 | 2.87 | 9.10 | 0.29 | 2.95 | 0.49 |
| | 326.8 | 6.670 | 8.066 | 2.88 | 9.01 | 0.30 | 3.13 | 0.50 |
| | 299.8 | 6.677 | 8.077 | 2.89 | 9.33 | 0.27 | 3.01 | 0.57 |
| BH ⁺ | 352.3 | 7.881 | 8.390 | 2.89 | 9.00 | 0.30 | 3.06 | 0.45 |
| | 326.8 | 7.887 | 8.405 | 3.05 | 9.00 | 0.30 | 3.02 | 0.49 |
| | 299.8 | 7.895 | 8.423 | 2.96 | 8.90 | 0.28 | 3.01 | 0.43 |

Tabelle 4.5: Spektrale Parameter der unprotonierten (B) und der protonierten (BH⁺) Form von *N,N*-Dimethyl-*p*-nitroanilin in Dioxan.

Proben der Aniline mit einem kleinen Überschuß an Trifluormethansulfonsäure bei jeder Temperatur und unter den gleichen Bedingungen wie die austauschenden Systeme gemessen. Aus diesen statischen Spektren wurden mit dem Programm LAOCOON [68] die chemischen Verschiebungen der *ortho*- und *meta*-Protonen (δ_{ortho} bzw. δ_{meta}), die Kopplungskonstanten der aromatischen Protonen ($J(o,o')$, $J(o,m)$, $J(o,m')$ und $J(m,m')$) sowie die effektiven transversalen Relaxationszeiten T_2^{stat} der *N,N*-Dimethylaniline in der unprotonierten und protonierten Form bestimmt. Die Daten sind in den Tabellen 4.3 bis 4.7 zusammengestellt.

4.2.2 Dynamische Spektren

Die genaueste Methode zur Auswertung von dynamischen NMR-Spektren ist die vollständige Linienformanalyse. Dazu wurde das etablierte Programm DNMR5 von Binsch und Stephenson [58] verwendet. Ausgewertet wurde jeweils das AA'XX'-Multiplettsignal der aromatischen Ringprotonen der *N,N*-Dimethylaniline. Die Bestimmung der effektiven transversalen Relaxationszeit T_2^{dyn} der austauschenden Spezies ist in den dynamischen Spektren nicht möglich [52], da diese mit der Austauschgeschwindigkeit korreliert ist. Da aber eine leichte Veränderung der Feldhomogenität in einer Reihe von zu vermessenden Proben unvermeidbar ist, müssen die aus den statischen Spektren ermittelten Werte der effektiven transversalen

| R = | T /K | δ_{ortho} | δ_{meta} | J(o,o') | J(o,m) | J(o,m') | J(m,m') | T_2^{eff} /s |
|-----------------|-------|------------------|-----------------|---------|--------|---------|---------|----------------|
| NO ₂ | 348.7 | 6.760 | 8.077 | 2.87 | 9.32 | 0.26 | 2.89 | 0.44 |
| | 312.7 | 6.749 | 8.075 | 2.93 | 9.37 | 0.31 | 2.83 | 0.50 |
| | 284.0 | 6.737 | 8.070 | 2.80 | 9.33 | 0.30 | 3.09 | 0.44 |
| | 253.8 | 6.726 | 8.066 | 3.02 | 9.39 | 0.34 | 2.96 | 0.39 |
| COOEt | 351,7 | 6,755 | 7,857 | 2,80 | 8,75 | 0,32 | 2,18 | 0,38 |
| | 312,9 | 6,741 | 7,847 | 2,44 | 8,87 | 0,31 | 2,15 | 0,36 |
| | 284,0 | 6,727 | 7,838 | 2,42 | 8,98 | 0,30 | 2,37 | 0,49 |
| | 253,9 | 6,715 | 7,831 | 2,39 | 8,94 | 0,32 | 2,44 | 0,49 |

Tabelle 4.6: Spektrale Parameter der unprotonierten Formen der *N,N*-Dimethylaniline in Nitromethan. **R** bezeichnet den *para*-Substituenten.

Relaxationszeit T_2^{stat} korrigiert werden. Das Lösemittel ist dagegen nicht an dem Austausch beteiligt, Änderungen seiner effektiven transversalen Relaxationszeit in den dynamischen Spektren $T_2^{dyn,solv}$ zu denen in den statischen Spektren $T_2^{stat,solv}$ spiegeln daher direkt die Veränderungen in der Feldhomogenität wider und können zur Korrektur der Werte der austauschenden Spezies verwendet werden. Dies wurde durch zwei Methoden bewerkstelligt: Bei Spektren, die der Referenzdekonvolution unterzogen wurden, diente das Lösemittelsignal als Referenz (s. Abschnitt 5.1). Wenn man die T_2 -Zeit des Lösemittelpeaks in den statischen Spektren als Wert für den Referenzpeak in der Dekonvolution der dynamischen Spektren verwendet, dann wird die effektive transversale Relaxationszeit der austauschenden Spezies in den korrigierten Spektren exakt gleich der Relaxationszeit dieser Signale in den statischen Spektren. Bei Spektren deren Qualität so gut war, daß eine Referenzdekonvolution nicht nötig war, wurde die Relaxationszeit in den dynamischen Spektren nach einem Verfahren von Sandström [69] korrigiert:

| R = | T /K | δ_{ortho} | δ_{meta} | J(o,o') | J(o,m) | J(o,m') | J(m,m') | T_2^{eff} /s |
|-----------------|-------|------------------|-----------------|---------|--------|---------|---------|----------------|
| NO ₂ | 348.7 | 7.975 | 8.466 | 2.99 | 9.03 | 0.30 | 3.01 | 0.40 |
| | 312.7 | 7.974 | 8.472 | 2.96 | 9.06 | 0.30 | 3.03 | 0.49 |
| | 284.0 | 7.972 | 8.474 | 3.03 | 9.06 | 0.26 | 2.97 | 0.39 |
| | 253.8 | 7.971 | 8.479 | 2.96 | 9.03 | 0.30 | 3.00 | 0.40 |
| COOEt | 351,7 | 7,808 | 8,258 | 2,31 | 8,72 | 0,34 | 2,29 | 0,49 |
| | 312,9 | 7,810 | 8,255 | 2,46 | 8,58 | 0,34 | 2,55 | 0,53 |
| | 284,0 | 7,811 | 8,250 | 2,50 | 8,59 | 0,34 | 2,36 | 0,50 |
| | 253,9 | 7,812 | 8,247 | 2,34 | 8,64 | 0,33 | 2,51 | 0,48 |

Tabelle 4.7: Spektrale Parameter der protonierten Formen der *N,N*-Dimethylaniline in Nitromethan. **R** bezeichnet den *para*-Substituenten.

$$\frac{1}{T_2^{dyn}} = \frac{1}{T_2^{stat}} + \frac{1}{T_2^{dyn,solv}} - \frac{1}{T_2^{stat,solv}} \quad (4.1)$$

Die T_2^{solv} -Werte wurden durch nichtlineare Anpassung von fünf Lorentzlinien an das Quintett des Lösemittels ermittelt. Fitparameter waren die fünf Linienpositionen, die fünf Peakhöhen und eine gemeinsame effektive transversale Relaxationszeit für die Linien.

Die Spektren in Abbildung 4.2 zeigen die Änderung der Linienform mit ansteigender Konzentration des Substrates. Mit dem Programm DNMR5 [58] wurden der Offset und die Steigung der Basislinie, das Populationsverhältnis von BH^+ zu **B** und natürlich die Geschwindigkeitskonstante k_1 pseudo erster Ordnung für die Umwandlung von BH^+ in **B** iterativ an die experimentellen Spektren angepaßt.

Da die Gesamtkonzentration des Substrates $[B] + [BH^+]$ aus den Integralen der entsprechenden NMR-Signale bekannt ist, kann die Konzentration des unprotonierten Anilins **[B]** aus dem Populationsverhältnis berechnet werden,

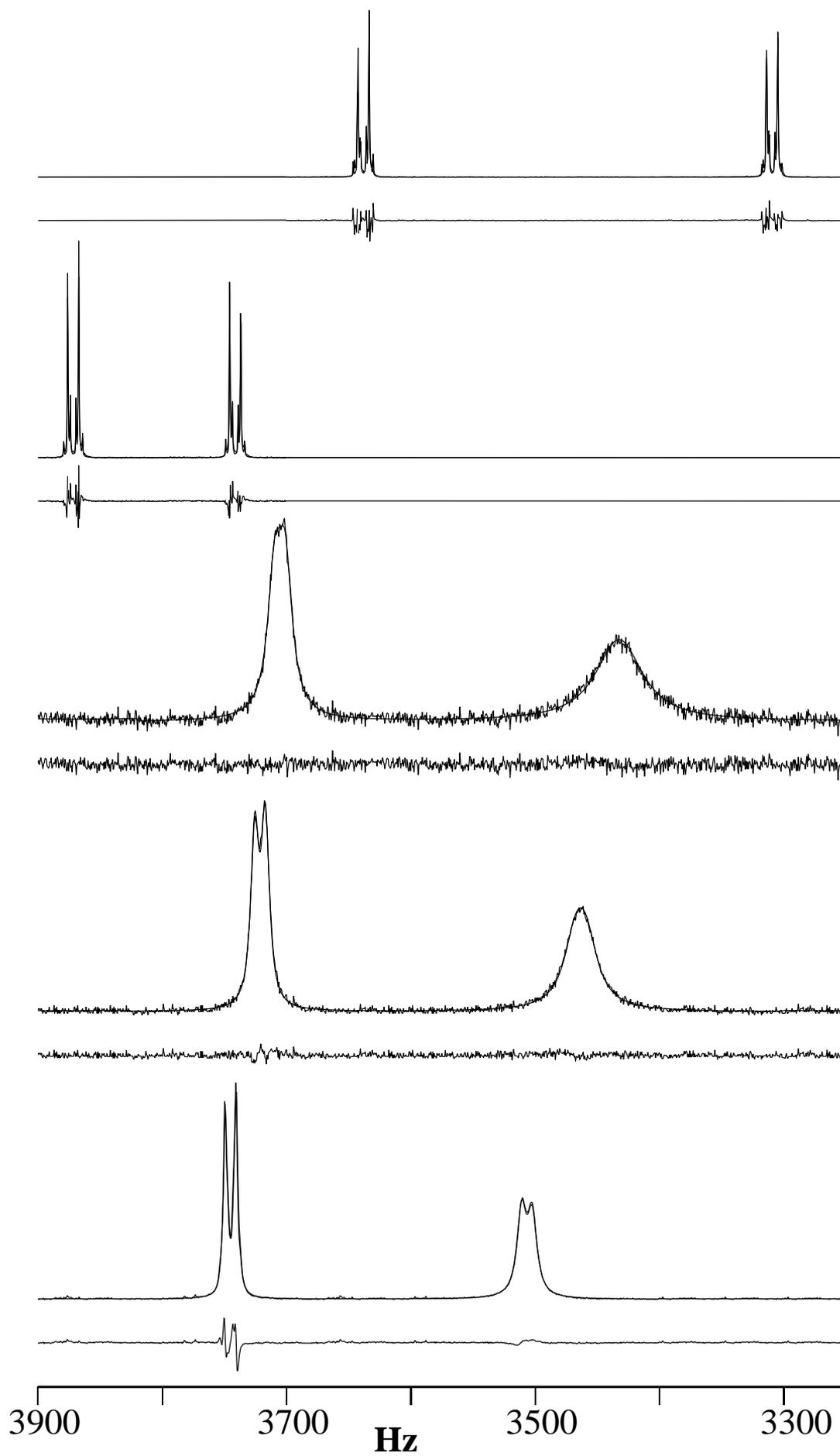
Abbildung 4.2: [nächste Seite] Beispielspektren des *para*-Brom-Systems in Acetonitril bei 241,8 K. Die Signalgruppe bei höherem Feld gehört jeweils zu den *ortho*-Protonen, die bei tieferem Feld zu den *meta*-Protonen. Da die experimentellen Spektren und die mit dem Programm DNMR5 erhaltenen simulierten Kurven nicht mit dem bloßen Auge unterschieden werden können, sind unter den Spektren die jeweiligen Residuen abgebildet. Alle Spektren sind auf die gleiche maximale Peakhöhe normalisiert. Diese Normalisierungsfaktoren wurden auch für die entsprechenden Residuen verwendet. Von oben nach unten zeigen die Spektren: das reine Anilin B; das vollständig protonierte Anilin BH⁺; teilprotonierte Systeme: [B+BH⁺] = 1,2 mM, $p_{\text{BH}^+}/p_{\text{B}} = 1,406$, $k = 8,26 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$; [B+BH⁺] = 2,5 mM, $p_{\text{BH}^+}/p_{\text{B}} = 1,555$, $k = 1,63 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$; [B+BH⁺] = 9,6 mM, $p_{\text{BH}^+}/p_{\text{B}} = 1,842$, $k = 4,20 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$

$$[\text{B}] = \frac{1}{1 + p_{\text{BH}^+}/p_{\text{B}}} \cdot ([\text{B}] + [\text{BH}^+]) \quad (4.2)$$

Obwohl das Verhältnis $p_{\text{BH}^+}/p_{\text{B}}$ im Prinzip für jede einzelne Probe konstant sein muß, wurden geringfügig bessere Ergebnisse bei der Anpassung erhalten, wenn diese Größe durchgängig als variabler Parameter behandelt wurde. Die Abweichungen für die gleiche Probe in einer Reihe von temperaturabhängigen Messungen waren jedoch grundsätzlich nur sehr gering.

4.2.3 Bestimmung der bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten

Die in den dynamischen Spektren betrachteten Sondenkerne – die aromatischen Protonen – werden selbst nicht ausgetauscht, aber durch den Austausch verändert sich die chemische Umgebung, in der sie sich befinden. Der Protonentransfer von BH⁺ zu B bewirkt einen Wechsel der aromatischen Protonen aus der chemischen Umgebung des protonierten Anilins {H}^{BH⁺} in die chemische Umgebung des unprotonierten Anilins {H}^B und umgekehrt,





Da es sich um ein stationäres Gleichgewicht handelt, sind die Geschwindigkeit der Hin- und der Rückreaktion gleich groß. Der Transfer der Sondenkerne ist dabei eine Reaktion erster Ordnung, deren Geschwindigkeit r durch

$$r = k_1 \cdot [\{\text{H}\}^{\text{BH}^+}] = k_1 \cdot [\text{BH}^+] \quad (4.4)$$

gegeben ist. Das Ergebnis der DNMR Analyse ist daher die Geschwindigkeitskonstante k_1 .

Auf der anderen Seite ist der Protonentransfer eine bimolekulare Reaktion, deren Geschwindigkeit dem allgemeinen Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung gehorcht,

$$r = k_{ex} \cdot [\text{B}] \cdot [\text{BH}^+] \quad (4.5)$$

Aus einem Vergleich von Gleichung 4.5 mit Gleichung 4.4 ergibt sich sofort der Zusammenhang:

$$k_1 = k_{ex} \cdot [\text{B}] \quad (4.6)$$

Am Beispiel des *N,N*-Dimethyl-*p*-toluidins zeigt die Abbildung 4.3 die Auftragung der Anilinkonzentration $[\text{B}]$ gegen die Geschwindigkeitskonstante k_1 bei zwei Temperaturen. Durch lineare Regression an die Geradengleichung

$$k_1 = A + k_{ex} \cdot [\text{B}] \quad (4.7)$$

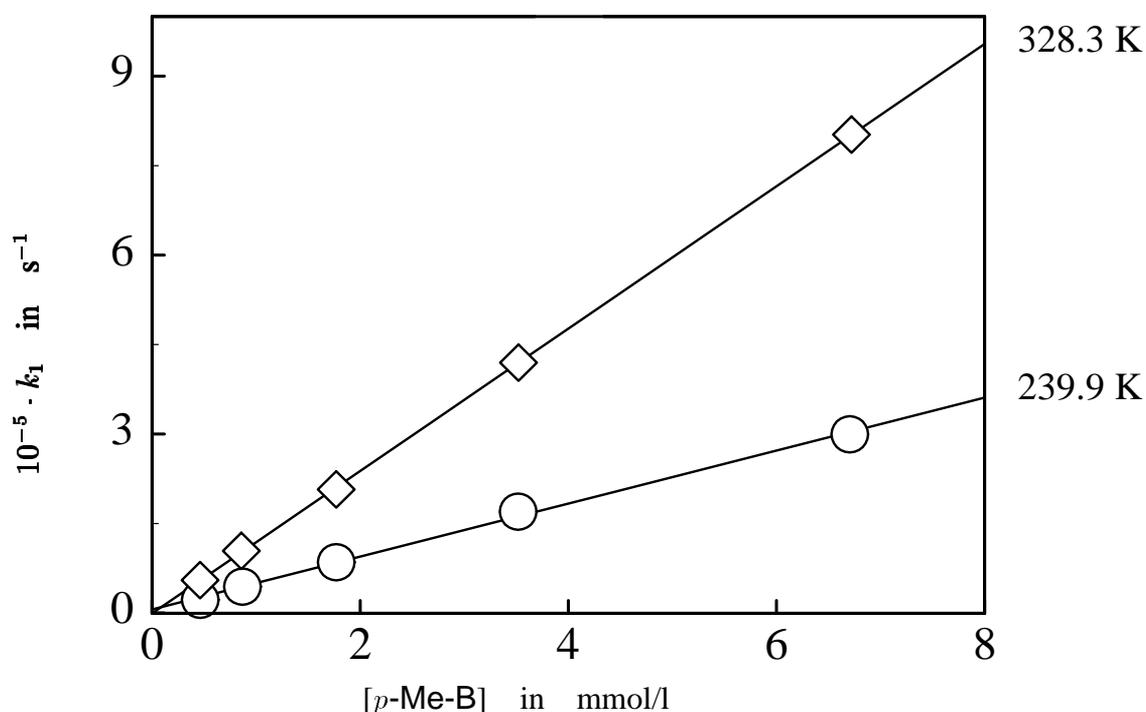


Abbildung 4.3: Protonenselbstaustausch zwischen der protonierten Form $p\text{-Me-BH}^+$ von N,N -Dimethyl- p -toluidin und der Stammsubstanz $p\text{-Me-B}$ in Acetonitril. Die Auftragung zeigt die Geschwindigkeitskonstante k_1 als Funktion von $[p\text{-Me-B}]$ bei zwei Temperaturen (angegeben an den Kurven). Die Steigung der Geraden ist die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante k_{ex} für den Protonentransfer. Weitere Erläuterungen im Text.

erhält man die gesuchte Geschwindigkeitskonstante k_{ex} zweiter Ordnung für den bimolekularen Protonentransfer. Obwohl der Achsenabschnitt A der Auftragungen generell so verschwindend klein war wie in der Abbildung 4.3, wurde er mit als Fitparameter verwendet, da das Auftreten eines signifikanten Achsenabschnittes Hinweise auf einen Protonentransfer über einen anderen Reaktionsmechanismus gegeben hätte. Dieser Effekt wird in Abschnitt 4.7.1 besprochen.

4.2.4 Bestimmung der Aktivierungsparameter

Die fundamentale Gleichung zur Bestimmung der Aktivierungsparameter von chemischen Reaktionen ist die Eyring-Gleichung,

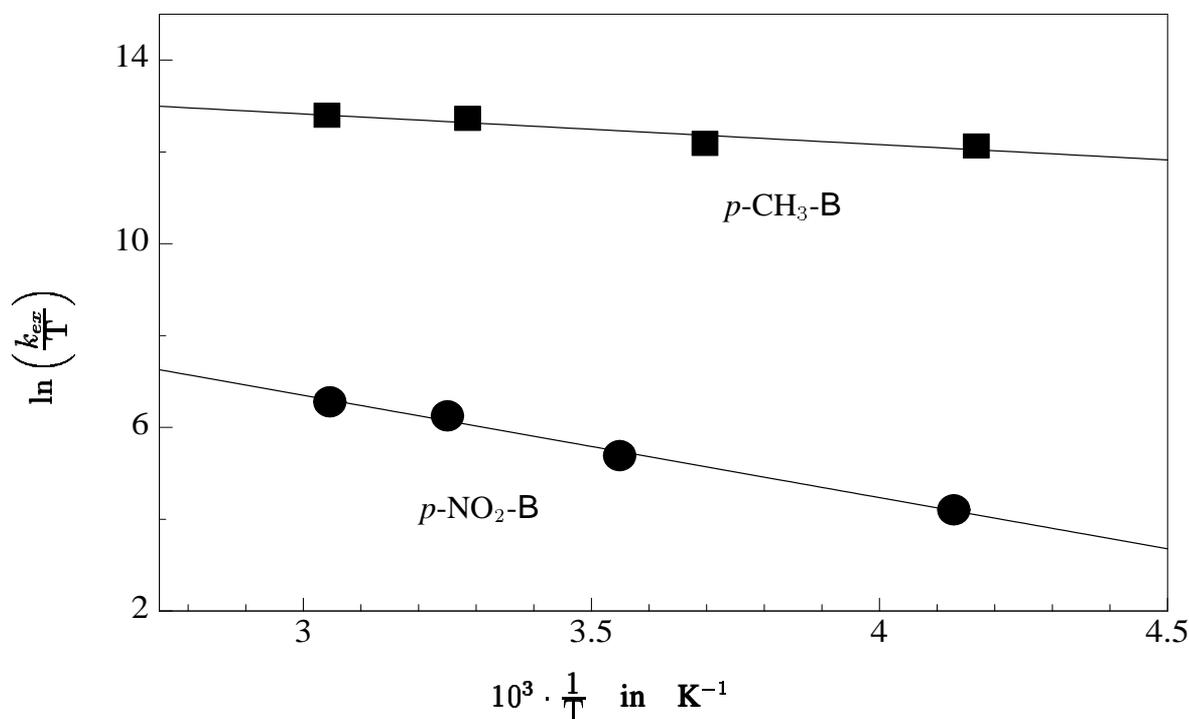


Abbildung 4.4: Eyring-Auftragung nach Gleichung 4.9 der Geschwindigkeitskonstante des Protonenselbstaustausches k_{ex} von p -Dimethyl-toluidin ($p\text{-CH}_3\text{-B}$, ■) und N,N -Dimethyl- p -nitroanilin ($p\text{-NO}_2\text{-B}$, ●) mit den jeweiligen korrespondierenden Aniliniumionen in Acetonitril gegen die reziproke Temperatur. Weitere Erläuterungen im Text.

$$k_{ex} = \kappa \frac{k_B T}{h} e^{-(\Delta H_0^\ddagger - T\Delta S_0^\ddagger)/RT} \quad (4.8)$$

Dabei ist k_B die Boltzmannkonstante und h das Planck'sche Wirkungsquantum. Die Größe von κ wird bei adiabatischen Reaktionen bestimmt durch die Fähigkeit des aktivierten Komplexes, die Aktivierungsenergie auf andere Moleküle zu übertragen und kann hier gleich eingesetzt werden [62, S. 94]. Die Bestimmung der intrinsischen Aktivierungsentropie ΔS_0^\ddagger und der intrinsischen Aktivierungsenthalpie ΔH_0^\ddagger erfolgt am einfachsten mit der logarithmischen Form von Gleichung 4.8,

$$\ln\left(\frac{k_{ex}}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \frac{\Delta S_0^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H_0^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4.9)$$

aus der Auftragung von $\ln(k_{ex}/T)$ gegen $1/T$. Aus dem Achsenabschnitt kann dann ΔS_0^\ddagger und aus der Steigung der Geraden ΔH_0^\ddagger berechnet werden. Für die Substrate mit dem langsamsten (*N,N*-Dimethyl-*p*-nitroanilin) und dem schnellsten (*p*-Dimethyl-toluidin) Protonenselbstaustausch zeigt die Abbildung 4.4 die Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten k_{ex} der jeweils bei vier verschiedenen Temperaturen im Intervall von 240 K bis 330 K durchgeführten Messungen. Deutlich sichtbar sind der vertikale Abstand der Geraden (Unterschied in der intrinsischen Barriere) sowie die stärkere negative Steigung der Gerade beim *N,N*-Dimethyl-*p*-nitroanilin (höhere intrinsische Aktivierungsenthalpie). Die unterschiedliche intrinsische Aktivierungsentropie ist aus der Abbildung 4.4 nicht erkennbar, da nur ein Ausschnitt der Abzisse dargestellt ist. Bemerkenswert ist die geringe Streuung der Meßpunkte um die Regressionsgeraden im Verhältnis zum Abstand der Regressionsgeraden. Das zeigt, daß die Fehler in den Messungen sehr viel kleiner sind als die gemessenen Effekte und die Ergebnisse daher trotz der nicht sehr großen Datenbasis eindeutig sind.

4.3 Austauschgeschwindigkeiten und Aktivierungsparameter in Acetonitril

Tabelle 4.8 listet die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante k_{ex}^{298} für den Protonenselbstaustausch bei 298 K, die intrinsische Aktivierungsbarriere ΔG_0^\ddagger bei der gleichen Temperatur sowie die intrinsischen Aktivierungsparameter ΔH_0^\ddagger und ΔS_0^\ddagger auf.

4.3.1 Fehleranalyse

Es gibt drei Hauptfehlerquellen, die die Genauigkeit der in Abschnitt 4.3 präsentierten Ergebnisse beeinflussen. Zunächst einmal die Linienformanalyse der dynamischen NMR-Spektren. Durch die vorteilhaften spektralen Parameter der untersuchten Systeme (zwei unterschiedliche Differenzen der chemischen Verschiebung in der protonierten und unprotonierten Form sowie Kopplung der Sondenkerne) bestand immer eine starke Abhängigkeit der Linienform von der Austauschgeschwindigkeit. Der durch die Linienformanalyse verursachte Fehler wurde daher auf maximal $\pm 10\%$ geschätzt.

| Verbindung | k_{ex}^{298} | ΔG_0^\ddagger | ΔH_0^\ddagger | ΔS_0^\ddagger |
|------------------------------|------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| <i>p</i> -Me-B | $9,7 \cdot 10^7$ | 27,5 | 5,7 | -73 |
| <i>p</i> -Br-B | $1,5 \cdot 10^7$ | 32,0 | 4,3 | -93 |
| <i>p</i> -COOEt-B | $2,0 \cdot 10^6$ | 36,9 | 8,3 | -96 |
| <i>p</i> -CN-B | $1,1 \cdot 10^6$ | 38,3 | 13,0 | -85 |
| <i>p</i> -NO ₂ -B | $1,1 \cdot 10^5$ | 44,1 | 18,5 | -86 |

Tabelle 4.8: Protonenselbstaustausch der *para*-substituierten *N,N*-Dimethylaniline B und ihrer protonierten Form BH⁺ in Acetonitril. Angegeben sind die untersuchten Verbindungen (der *para*-Substituent wird in der Abkürzung als Präfix gebraucht), die Geschwindigkeitskonstante k_{ex}^{298} (in M⁻¹s⁻¹, max. Fehler ±15 %) und die intrinsische Aktivierungsbarriere ΔG_0^\ddagger (in kJ mol⁻¹, max. Fehler ±0,4 kJ mol⁻¹) bei Raumtemperatur sowie die intrinsische Aktivierungsenthalpie ΔH_0^\ddagger (in kJ mol⁻¹, max. Fehler ±1,5 kJ mol⁻¹) und -entropie ΔS_0^\ddagger (in J K⁻¹mol⁻¹, max. Fehler ±5 J K⁻¹mol⁻¹) des Selbstaustausches.

Eine zweite Fehlerquelle ist die Bestimmung der Gesamtsubstratkonzentration, d. h. von [B] und [BH⁺], in den Proben durch Integration der NMR-Signale der *ortho*-, *meta*- und Methylprotonen. Dieser Fehler läßt sich durch die Abweichung der drei ausgewerteten Signalgruppen voneinander abschätzen. Während bei den höheren Konzentrationen nur eine sehr kleine Streuung der einzelnen Integrale I_i vom Mittelwert \bar{I} gefunden wurden, traten bei den extrem verdünnten Proben Abweichungen bis zu ±15 % auf. Der Fehler ΔI des Mittelwertes der drei Integrale ergibt sich aus

$$\Delta I = \sqrt{\frac{1}{6} \sum_{i=1}^3 (I_i - \bar{I})^2} \quad . \quad (4.10)$$

Damit erhält man als maximalen relativen Fehler in den Konzentrationswerten ±10 %.

Die beschriebenen beiden Fehler pflanzen sich zur bimolekularen Geschwindigkeitskonstante des Selbstaustausches k_{ex} fort. Diese wird durch lineare Regression der jeweils fünf Meß-

punkte an die Gleichung 4.7 unter Minimierung der Fehlerquadratsumme Q berechnet. Der Fehler in k_{ex} , Δk_{ex} , ergibt sich damit aus,

$$\Delta k_{ex} = \sigma \left[\sum_{i=1}^5 ([\mathbf{B}]_i - \overline{[\mathbf{B}]})^2 \right]^{-1/2} \quad (4.11)$$

mit

$$\sigma = \sqrt{\frac{Q_{min}}{3}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^5 (k_{1,i} - k_{ex} \cdot [\mathbf{B}]_i - A)^2}{3}}$$

$$\overline{[\mathbf{B}]} = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 [\mathbf{B}]_i \quad .$$

Die Analyse der Daten zeigt, daß der relative Fehler $\Delta k_{ex}/k_{ex} \pm 15\%$ in keinem Fall überschreitet.

Der dritte Punkt, der die Genauigkeit der Ergebnisse beeinflusst, ist der Temperaturfehler. Bei jeder eingestellten Temperatur wurde diese vor und nach der Messung einer Reihe von Proben sowie zufällig verteilt auch zwischen den sieben Proben gemessen. Obwohl diese so gemessene Temperaturen nur um maximal einige Zehntel Kelvin variierten, wird die Genauigkeit der Temperatur vorsichtshalber nicht besser als ± 1.0 K angenommen. Die intrinsische Aktivierungsbarriere ist eine Funktion der Geschwindigkeitskonstanten und der Temperatur $\Delta G_0^\ddagger = \Delta G_0^\ddagger(T, k_{ex})$. Fehler in diesen beiden Variablen führen zu einem Fehler $\Delta \Delta G_0^\ddagger$ in ΔG_0^\ddagger , welcher mit Hilfe des Fehlerfortpflanzungsgesetzes berechnet werden kann, wenn der Meßfehler klein gegenüber den Meßgrößen selbst ist (was hier der Fall ist),

$$\text{Var } \Delta G_0^\ddagger = (\Delta \Delta G_0^\ddagger)^2 = \left(\frac{\partial \Delta G_0^\ddagger}{\partial T} \Delta T \right)^2 + \left(\frac{\partial \Delta G_0^\ddagger}{\partial k_{ex}} \Delta k_{ex} \right)^2 \quad . \quad (4.12)$$

Dabei bezeichnet $\text{Var } \Delta G_0^\ddagger$ die Varianz von ΔG_0^\ddagger . Anwendung der Gleichung 4.12 auf die Eyringgleichung in der Form 4.13 führt zu Gleichung 4.14 für den Fehler in der intrinsischen Aktivierungsbarriere.

$$\Delta G_0^\ddagger = -RT \cdot \ln \frac{k_B T}{h k_{ex}} \quad (4.13)$$

$$\Delta \Delta G_0^\ddagger = RT \sqrt{\left[\frac{\Delta T}{T} \left(\ln \frac{k_B T}{h k_{ex}} + 1 \right) \right]^2 + \left(\frac{\Delta k_{ex}}{k_{ex}} \right)^2} \quad (4.14)$$

Gleichung 4.14 zeigt, daß der *absolute* Fehler in ΔG_0^\ddagger nicht vom absoluten, sondern vom *relativen* Fehler in der Geschwindigkeitskonstanten k_{ex} abhängt. Mit den oben angegebenen Fehlergrenzen für die Geschwindigkeitskonstanten und die Temperatur wird damit ein maximaler Fehler in den Werten von ΔG_0^\ddagger von $\pm 0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ erwartet.

Nun zur Fehlersituation für die intrinsische Aktivierungsenthalpie und -entropie. Diese Parameter werden durch Anpassen der Daten an eine Gerade (vgl. Gleichung 4.9) erhalten, so daß die Summe der Fehlerquadrate Q minimal wird. Die Fehler $\Delta \Delta H_0^\ddagger$ und $\Delta \Delta S_0^\ddagger$ ergeben sich dann zu:

$$\Delta \Delta H_0^\ddagger = R \sigma \left[\sum_{i=1}^4 \left(\frac{1}{T_i} - \bar{T} \right)^2 \right]^{-1/2} \quad (4.15)$$

$$\Delta \Delta S_0^\ddagger = R \sigma \left[\frac{\sum_{i=1}^4 \frac{1}{T_i^2}}{4 \sum_{i=1}^4 \left(\frac{1}{T_i} - \bar{T} \right)^2} \right]^{1/2} \quad (4.16)$$

mit

$$\sigma = \sqrt{\frac{Q_{min}}{2}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^4 \left(\ln \frac{k_{ex,i}}{T_i} + \frac{\Delta H_0^\ddagger}{R T_i} - \ln \frac{k_B}{h} - \frac{\Delta S_0^\ddagger}{R} \right)^2}{2}}$$

$$\bar{T} = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 \frac{1}{T_i}$$

Aus den Gleichungen 4.15 und 4.16 ergibt sich, daß die maximalen Fehler in ΔH_0^\ddagger und ΔS_0^\ddagger $\pm 1.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. $\pm 5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ betragen.

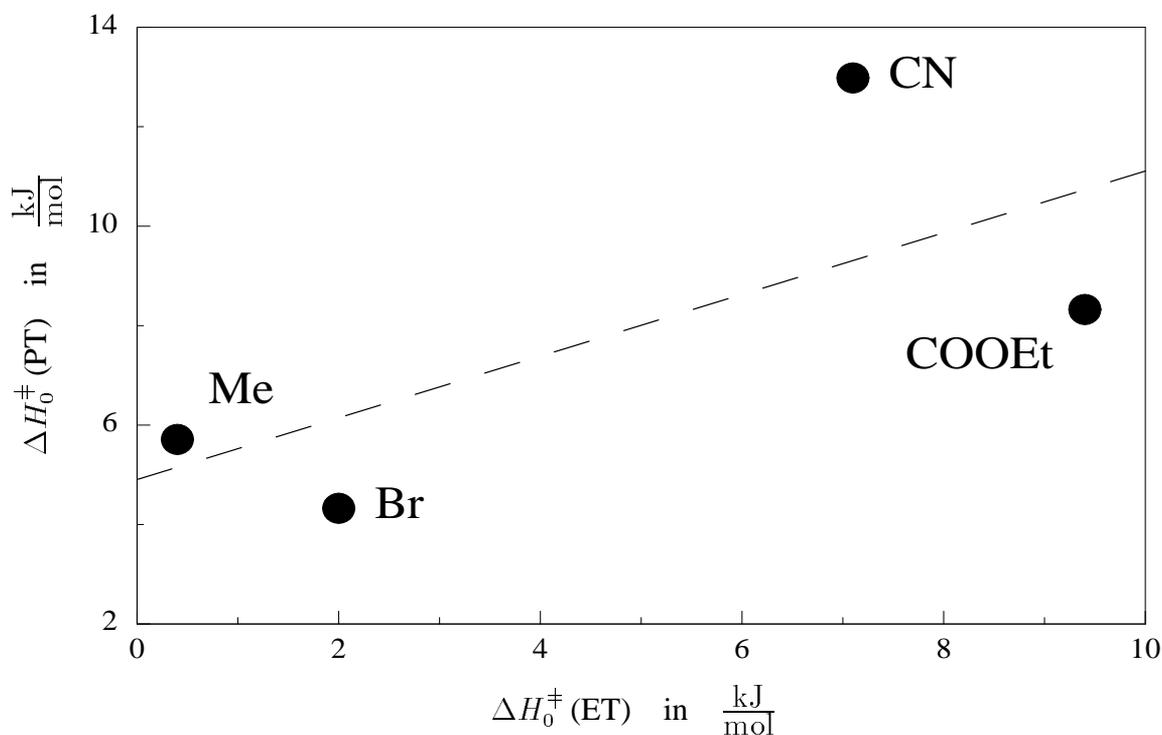


Abbildung 4.5: Auftragung von ΔH_0^\ddagger für den Protonenselbstaustausch (diese Arbeit) gegen ΔH_0^\ddagger für den Elektronenselbstaustausch der gleichen Substrate, soweit erhältlich (aus [63]). Die Beschriftung der Datenpunkte bezeichnet den *para*-Substituenten. Die gestrichelte Linie ist eine Regressionsgerade.

4.4 Vergleich mit dem Elektronenselbstaustausch

Es ist interessant, die Werte von ΔH_0^\ddagger und ΔS_0^\ddagger für den Protonenselbstaustausch mit denen des Elektronenselbstaustausches im gleichen Lösemittel zu vergleichen. Diese sind außer für die Nitroverbindung aus der Literatur [63] erhältlich.

Obwohl die Korrelation nicht besonders gut ist, zeigt Abbildung 4.5, daß sich die Werte von ΔH_0^\ddagger proportional gleichsinnig und annähernd linear zueinander ändern. Dies könnte bedeuten, daß die Änderung der inneren Koordinaten für den Elektronen- und den Protonentransfer ähnlich ist und damit eine Separation in einen inneren Anteil λ_i und einen äußeren Anteil λ_o , wie sie beim Elektronentransfer vorgenommen werden kann (s. Seite 7), auch für den Protonentransfer möglich ist. ΔH_0^\ddagger ist im Falle des Protonentransfers größer, aber die durchschnittliche Differenz überschreitet 5 kJ mol^{-1} nicht, daher sollten die strukturellen

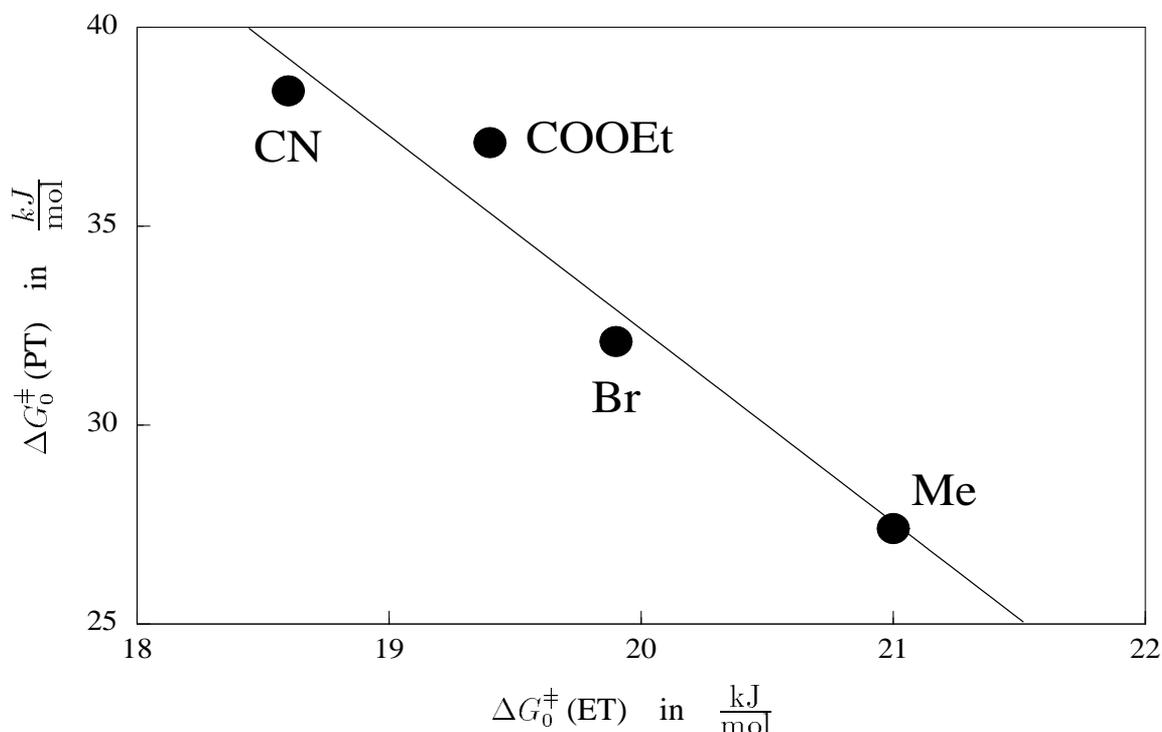


Abbildung 4.6: Auftragung von ΔG_0^\ddagger bei 298 K für den Protonenselbstaustausch (diese Arbeit) gegen ΔG_0^\ddagger für den Elektronenselbstaustausch der gleichen Substrate, soweit erhältlich (aus [33]). Die Beschriftung der Datenpunkte bezeichnet den *para*-Substituenten. Die durchgezogene Linie ist eine Regressionsgerade.

Änderungen der Reaktanden beim Protonentransfer nur geringfügig höher sein als die beim Elektronentransfer.

Im Hinblick auf ΔS_0^\ddagger erscheint ein Vergleich der einzelnen Werte weniger aussagekräftig, da die Datenpunkte stark streuen. Vergleicht man hingegen die Durchschnittswerte, so findet man, daß beim Protonentransfer ΔS_0^\ddagger um nahezu $40 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ negativer ist, was auf einen deutlich höher strukturierten Übergangszustand hinweist. Bedeutend ist auch, daß im Falle des Protonenselbstaustausches keine Beziehung zwischen ΔS_0^\ddagger und ΔH_0^\ddagger besteht, während beim Elektronentransfer eine isokinetische Beziehung zwischen den beiden Größen existiert [33]. Diese läßt sich der Tatsache zuschreiben, daß der Elektronentransfer aus einer Vielzahl von Orientierungen, die Orbitalüberlappung erlauben, möglich ist. Dabei führt jedoch ein fester gebundener Übergangszustand, der einen kleineren ΔH_0^\ddagger -Wert besitzt, zu einer höheren Anforderung an seine Geometrie, d. h. zu einem negativeren Wert von ΔS_0^\ddagger .

Interessanterweise besteht für die Substrate eine gute Korrelation zwischen ΔG_0^\ddagger für den Elektronenselbstaustausch und den Protonenselbstaustausch (Abbildung 4.6). Am auffälligsten ist jedoch, daß die beiden Reaktionstypen ein gerade entgegengesetztes Verhalten zeigen. Das Anilin mit der kleinsten intrinsischen Barriere für den Elektronentransfer hat die größte intrinsische Barriere beim Protonentransfer. Dies kann folgendermaßen erklärt werden: ΔG_0^\ddagger wird in beiden Fällen von dem Term $T\Delta S_0^\ddagger$ dominiert. Bedingt durch den starren Übergangszustand beim Protonentransfer ist ΔS_0^\ddagger nur schwach von dem Substrat abhängig, denn die sterischen Anforderungen an das Stickstoffatom sind in allen Fällen sehr ähnlich. Daher ist der Enthalpieterm, obwohl er der kleinere der beiden Beiträge ist, direkt verantwortlich für den Trend in ΔG_0^\ddagger . Auf der anderen Seite bewirkt die isokinetische Beziehung beim Elektronenselbstaustausch, daß ΔS_0^\ddagger und ΔH_0^\ddagger invers zueinander variieren. Daher ist hier der Enthalpieterm indirekt verantwortlich für die Substratabhängigkeit von ΔG_0^\ddagger .

Kreevoy *et al.* verwenden zweidimensionale Diagramme, um Informationen über die Lage des Übergangszustandes beim Hydridtransfer, der dem Protonentransfer sehr ähnlich ist, zwischen NAD^+ Analoga zu erhalten [70, 71]. Angepaßt auf die hier verwendeten Systeme findet man, daß der Ausdruck für den Brønstedkoeffizienten $\alpha \equiv d(\ln k_{ii})/d(\ln K_{ij}^0)$ positiv ist. Dies bedeutet einen starren Übergangszustand, d. h. einen wesentlichen Beitrag der Struktur BH^+B mit einem geringen Abstand zwischen den Stickstoffatomen und hohen positiven Ladungsdichte am übertragenen Wasserstoffatom. Dies erscheint intuitiv sinnvoll für den bimolekularen Protonentransfer.

4.5 Lösemittelleffekte

Um den Einfluß der Solvatisierung auf die Geschwindigkeit des Protonenselbstaustausches zu studieren, wurden auch einige Austauschgeschwindigkeiten in anderen Lösemitteln als Acetonitril gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.9 zusammengestellt. Neben den dort angegebenen Lösemitteln wurde versucht, die Austauschgeschwindigkeit in weiteren Lösemitteln zu bestimmen. Hierbei traten jedoch Probleme auf, die eine zuverlässige Auswertung unmöglich machten. So zeigte die Auftragung der Austauschgeschwindigkeit k_1 gegen die Anilinkonzentration entsprechend der Abbildung 4.3 für Aceton keine lineare Abhängigkeit, sondern stieg überproportional mit der Konzentration an. Dies deutet darauf hin, daß in Aceton das Lösemittel selbst in den Protonentransfer involviert ist und dieser nicht nur

| R | Lösemittel | k_{ex}^{298} | ΔG_0^\ddagger | ΔH_0^\ddagger | ΔS_0^\ddagger |
|-----------------|-------------|------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| COOEt | Acetonitril | $2,0 \cdot 10^6$ | 36,9 | 8,3 | -96 |
| | Nitromethan | $4,0 \cdot 10^6$ | 35,3 | 12,2 | -77 |
| NO ₂ | Acetonitril | $1,1 \cdot 10^5$ | 44,1 | 18,5 | -86 |
| | Nitromethan | $4,0 \cdot 10^5$ | 41,2 | 23,0 | -61 |
| | 1,4-Dioxan | $4,5 \cdot 10^6$ | 35,0 | 22,2 | -43 |

Tabelle 4.9: Protonenselbstaustausch von *para*-substituierten *N,N*-Dimethylanilinen und ihrer protonierten Form in verschiedenen Lösemitteln. In der Tabelle angegeben sind der *para*-Substituent, das Lösemittel, die Geschwindigkeitskonstante k_{ex}^{298} (in $M^{-1}s^{-1}$, max. Fehler $\pm 15\%$) und die intrinsische Aktivierungsbarriere ΔG_0^\ddagger (in $kJ\ mol^{-1}$, max. Fehler $\pm 0,4\ kJ\ mol^{-1}$) bei 298 K sowie die intrinsische Aktivierungsenthalpie ΔH_0^\ddagger (in $kJ\ mol^{-1}$, max. Fehler $\pm 1,5\ kJ\ mol^{-1}$) und -entropie ΔS_0^\ddagger (in $J\ K^{-1}\ mol^{-1}$, max. Fehler $\pm 5\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$) des Selbstaustausches.

über die direkte Übertragung abläuft. Das Vorliegen eines einheitlichen und wohldefinierten Reaktionsmechanismus ist aber eine unverzichtbare Voraussetzung für eine Bestimmung von k_{ex} . Die Messungen in Chloroform wurden durch die Tatsache vereitelt, daß die Signale des vollständig protonierten Anilins im NMR-Spektrum, bedingt durch Löslichkeitsprobleme, sehr breit waren. Dadurch ließen sich die statischen Parameter von BH^+ nur ungenau abschätzen. Dazu kam, daß durch die schlechte Löslichkeit der Konzentrationsbereich, in dem Messungen möglich waren, zu klein war, um eine verlässliche Auswertung zu ermöglichen. Obwohl bei dem noch unpolarerem Dioxan keine Löslichkeitsprobleme auftraten, sollten die Ergebnisse dennoch mit gewisser Vorsicht betrachtet werden. Im Gegensatz zu den anderen Lösemitteln ist Dioxan in der Lage, Wasserstoffbrückenbindungen mit BH^+ auszubilden. Dies könnte auch die gute Löslichkeit des protonierten Anilins in diesem Medium erklären.

Aufgrund der geschilderten Probleme wurde von einer quantitativen Deutung des Lösemittelfeffektes, wie sie bei Elektronentransfer mit dem Polaritätsparameter γ der Marcustheorie [29, 30] möglich ist (vgl. Abschnitt 2.1), Abstand genommen. Nichtsdestoweniger zeigen die Werte in Tabelle 4.9 eindeutig, daß die Austauschgeschwindigkeit beträchtlich mit ab-

| Lösemittel | Verbindung | $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ |
|-------------|------------------------------|-----------------------------|
| Acetonitril | <i>p</i> -COOEt-B | 1,2 |
| | <i>p</i> -NO ₂ -B | 1,3 |
| Nitromethan | <i>p</i> -NO ₂ -B | 2,5 |
| Dioxan | <i>p</i> -NO ₂ -B | 3,0 |

Tabelle 4.10: Der kinetische Isotopeneffekt $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ (max. Fehler ± 20 %) für den Protonenselbstaustausch der angegebenen Dimethylaniline B mit ihren korrespondierenden Säuren in verschiedenen Lösemitteln.

nehmender Lösemittelpolarität ansteigt. Dies ist qualitativ der gleiche Trend wie beim Elektronentransfer, wo der Grund dafür in der Reorganisation der Solvenshülle liegt (s. Gleichung 2.6: der letzte Term auf der rechten Seite ist der Polaritätsparameter). Dies könnte bedeuten, daß auch beim Protonentransfer eine Separation in einen inneren und einen äußeren Anteil möglich ist.

Aus Tabelle 4.9 kann man weiter sehen, daß ΔS_0^\ddagger mit abnehmender Lösemittelpolarität in signifikanter Weise weniger negativ wird. Auch dieses Verhalten ist in Einklang mit einem abnehmendem Ausmaß an dielektrischer Nichtgleichgewichtspolarisierung, d. h. Lösemittelreorganisation, während des Protonentransfers.

4.6 Isotopeneffekte

Die kinetischen Isotopeneffekte für den Protonenselbstaustausch von *N,N*-Dimethyl-*p*-nitroanilin und *p*-Dimethylaminobenzonitril in verschiedenen Lösemitteln sind in Tabelle 4.10 angegeben. Wie man sieht, ist der Quotient $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ ziemlich klein in Acetonitril, aber der Wert steigt mit abnehmender Lösemittelpolarität an. Nach der gängigen Theorie sollte jedoch ein primärer kinetischer Isotopeneffekt von mindestens 7 erwartet werden. Zur Erklärung eines deutlich niedrigeren Isotopeneffektes, wie er hier beobachtet wurde, werden gewöhnlich vier Faktoren herangezogen [72, S. 232], [73, S. 565]:

1. Der Protonentransfer ist nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Dies wird in Abschnitt 4.7 ausgeschlossen.
2. Ein stark unsymmetrischer Übergangszustand. Dies kann ausgeschlossen werden für einen Selbstaustausch, d. h. eine Identitätsreaktion. Deren Übergangszustand muß exakt symmetrisch sein.
3. Eine nichtlineare Übertragung des Protons, d. h. eine gewinkelte Stickstoff–Wasserstoff–Stickstoff Struktur im Übergangszustand. Ein solcher gewinkelter Übergangszustand tritt im allgemeinen nur dann auf, wenn etwa bei einem intramolekularen Protonentransfer die Molekülgeometrie einen linearen Übergangszustand unmöglich macht. Es scheint jedoch keinen logischen Grund dafür zu geben, daß eine gewinkelte Geometrie in dem hier untersuchten intermolekularen Protonentransfer auftritt und insbesondere dafür, daß die Geometrie durch das Lösemittel in einer Weise beeinflußt wird, die die beobachtete Abhängigkeit von der Lösemittelpolarität erklärt.
4. Eine Ankopplung von schweren Atomen bzw. Gruppen, zum Beispiel von Solvensmolekülen, an die Bewegung des Protons während der Reaktion. Das erscheint recht plausibel, da beim Transfer eines einzelnen Protons Ladung verschoben wird und sich daher wie beim Elektronentransfer eine Solvensreorganisation ergeben sollte. Außerdem muß die Kopplung umso stärker sein, je höher die Lösemittelpolarität ist, was in Übereinstimmung ist mit dem abnehmenden Isotopeneffekt bei ansteigendem Polarisationsparameter γ .

Man kann daher annehmen, daß Punkt vier der Faktor ist, der kontrollierenden Einfluß auf den Isotopeneffekt hat.

4.7 Reaktionsmechanismus

Eine zentrale Frage in dieser Arbeit ist, ob die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten tatsächlich die des eigentlichen Protonentransfers sind.

4.7.1 Ausschluß des indirekten Protonentransfers

Abbildung 4.3 zeigt deutlich, daß die beobachtete Austauschgeschwindigkeit k_1 linear von der Konzentration von **B** abhängt. Dies bedeutet, daß der untersuchte Protonentransfer tatsächlich einem Geschwindigkeitsgesetz folgt, das erster Ordnung in Bezug auf die Konzentration von **B** ist. Darüber hinaus haben alle Kurven verschwindend kleine Achsenabschnitte. Kreevoy hat den Effekt von Wasser auf die Austauschgeschwindigkeit von Protonentransfer zwischen tertiären aliphatischen Ammoniumionen und Aminen in Dimethylsulfoxid untersucht [25]. Für den Protonentransfer über den direkten und den indirekten Mechanismus fand er das Geschwindigkeitsgesetz

$$k_1 = k_{ex} [\mathbf{B}] + k_{ind} [\text{H}_2\text{O}] \quad . \quad (4.17)$$

Die Abwesenheit eines Achsenabschnittes in den Experimenten dieser Arbeit zeigt daher an, daß der zweite Term auf der rechten Seite der Gleichung 4.17, d. h. der indirekte Mechanismus, vernachlässigt werden kann. Die geringe Streuung der Meßwerte von der linearen Regression beweist außerdem die gute Reproduzierbarkeit des extrem geringen Wassergehaltes der Proben.

Zur Überprüfung der obigen Argumentation wurden Messungen durchgeführt, bei denen eine geringe, genau bestimmte Menge Wasser den Proben zugesetzt wurde. Das Ergebnis war eine vertikale Verschiebung der Kurven in Abbildung 4.3, aber ihre Steigung blieb unverändert. Aus diesen Messungen wurde k_{ind} als ungefähr $8 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ abgeschätzt. Mit der in Abschnitt 5.2 beschriebenen Technik zum Probenansatz wird ein Wassergehalt von $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ erreicht, so daß unter den experimentellen Bedingungen dieser Arbeit $k_{ind} [\text{H}_2\text{O}]$ um mindestens zwei Größenordnungen kleiner ist als $k_{ex} [\mathbf{B}]$. Mit anderen Worten, eine merkliche Beteiligung des Wassers am beobachteten Protonentransfer kann ausgeschlossen werden.

4.7.2 Ausschluß starker Wasserstoffbrückenbindungen

Durch starke Wasserstoffbrückenbindungen, d. h. wenn das teilweise protonierte System zu einem großen Anteil als wasserstoffverbrückter Komplex $\text{BH}^+ \cdots \text{B}$ vorliegt und der Pro-

Abbildung 4.7: [folgende Seite] Infrarotspektren von *para*-Brom-*N,N*-dimethylanilin in Acetonitril, aufgenommen auf einem Bruker IFS 25 Spektrometer. a) Spektrum des unprotonierten Anilins B. b) Spektrum des vollständig protonierten Anilins BH⁺. c) Spektrum des teilweise protonierten Anilins (durchgezogene Linie) und die Anpassung (gestrichelte Linie), die additiv ($0,34 \cdot B + 0,66 \cdot BH^+$) aus den obigen Spektren erhalten wurde. d) Residuum von dem teilprotonierten Spektrum und der Anpassung, der Maßstab der Ordinate ist identisch mit denen der Spektren. Weitere Erläuterungen im Text.

tonentransfer als intramolekularer Prozeß innerhalb dieses Komplexes abläuft, können die Ergebnisse verständlicherweise unbrauchbar werden. Denn die statischen spektralen Parameter, die in die DNMR-Analyse eingehen, stammen aus getrennten Messungen der unprotonierten bzw. vollständig protonierten Spezies B und BH⁺ und werden im allgemeinen von denen des Komplexes BH⁺ ··· B verschieden sein. Eine solche starke Wasserstoffbrückenbindung, die die Verteilung der Elektronendichte im Molekül verändert, hätte jedoch nicht nur Einfluß auf die Abschirmung der Protonen im Magnetfeld bei den Kernresonanzspektren, sondern auch auf die Energiedifferenz zwischen dem HOMO und dem LUMO und auf die Stärke der Stickstoff–Kohlenstoff-Bindung und würde daher zu einer Verschiebung der Absorptionsbanden in den UV-VIS- und den Infrarot-Spektren führen. Die beiden Methoden der optischen Spektroskopie eignen sich daher, die Systeme auf das Vorliegen starker Wasserstoffbrückenbindungen zu untersuchen.

Abbildung 4.7a zeigt das Infrarotspektrum von *para*-Brom-*N,N*-dimethylanilin (*p*-Br-B) in Acetonitril, Abbildung 4.7b das Spektrum der vollständig protonierten Verbindung *p*-Br-BH⁺. Deutlich sichtbar ist die starke Veränderung der Banden. Insbesondere die Stickstoff-Kohlenstoff Schwingung, die im unprotonierten Anilin bei 1360 cm^{-1} liegt, ist zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Deutlich sichtbar dafür im Spektrum des protonierten Anilins die Stickstoff-Wasserstoff Bande um 3600 cm^{-1} . Durch Addition der beiden Spektren, gewichtet mit der jeweiligen Population, wurde eine gute Anpassung an das Infrarotspektrum des teilweise protonierten Anilins erhalten (Abbildung 4.7c), d. h. letzteres ist eine Linearkombination der Spektren von *p*-Br-B und *p*-Br-BH⁺.

Ähnlich stellt sich die Situation für die Untersuchungen im UV-Bereich dar. In Abbildung

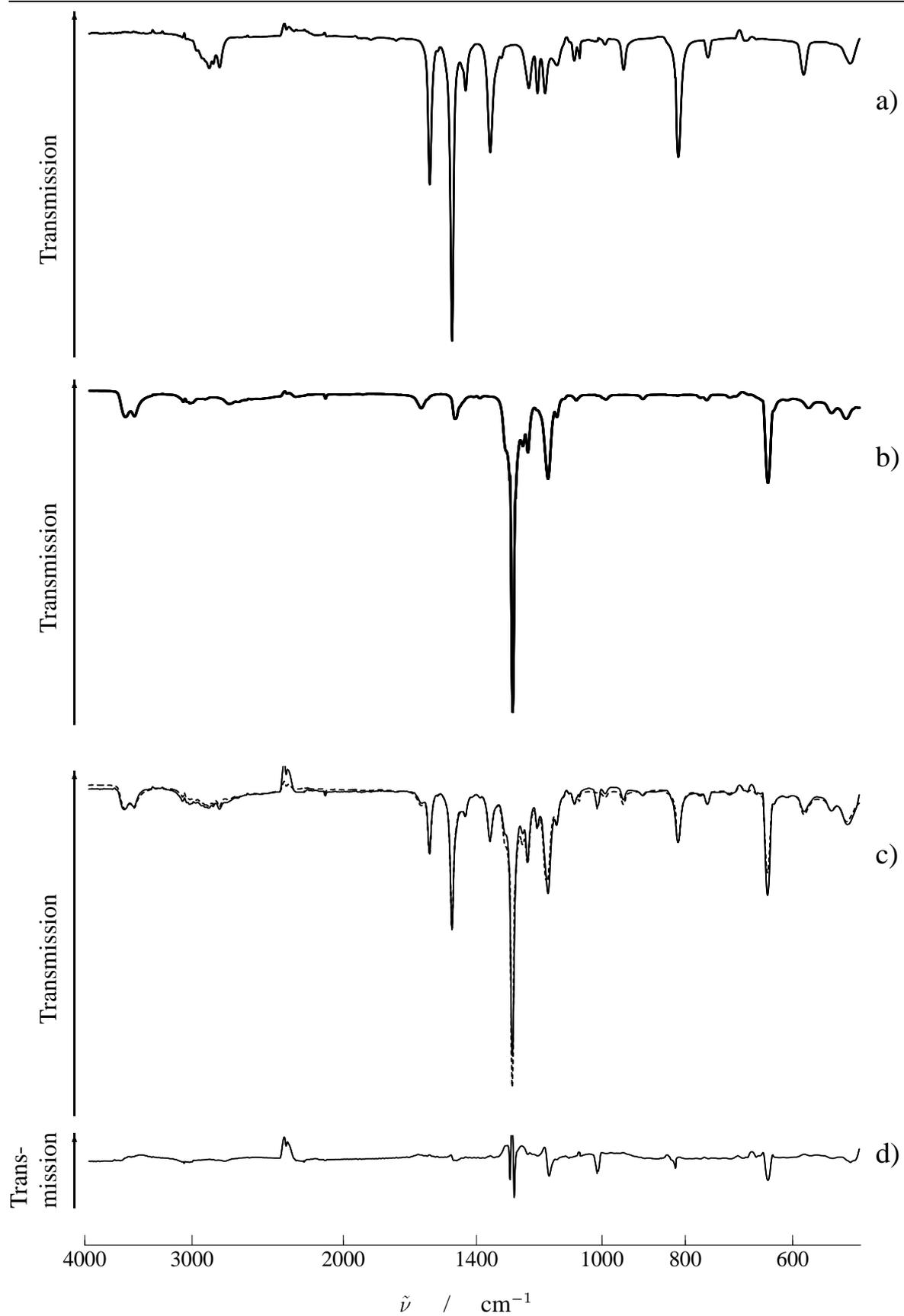


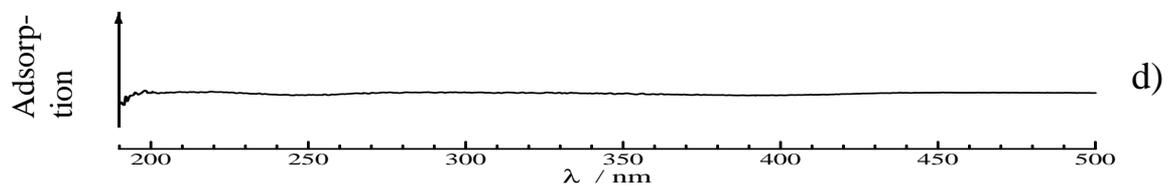
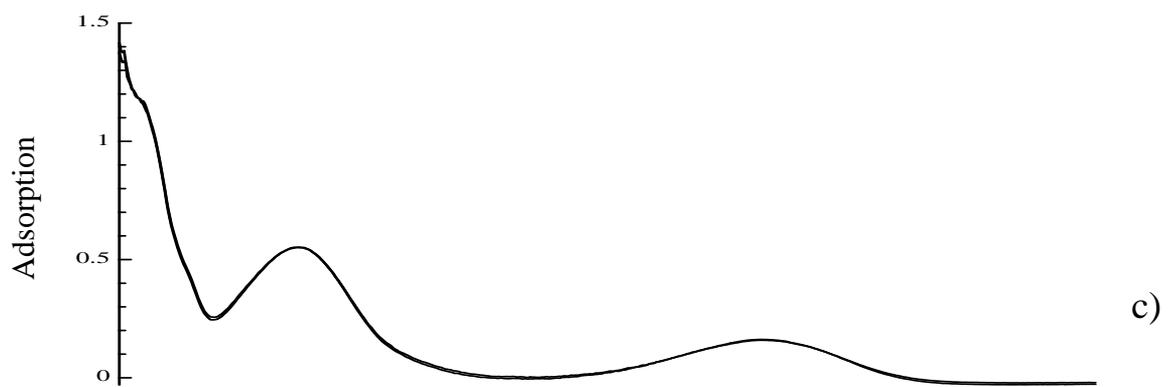
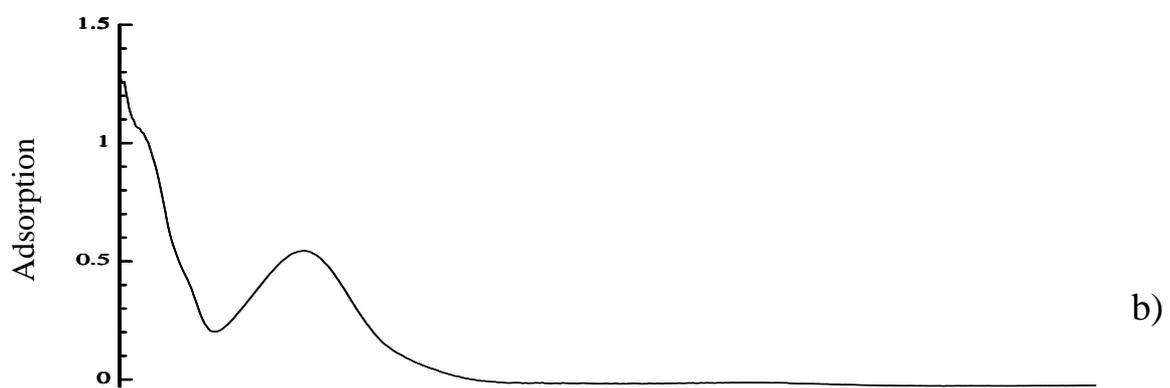
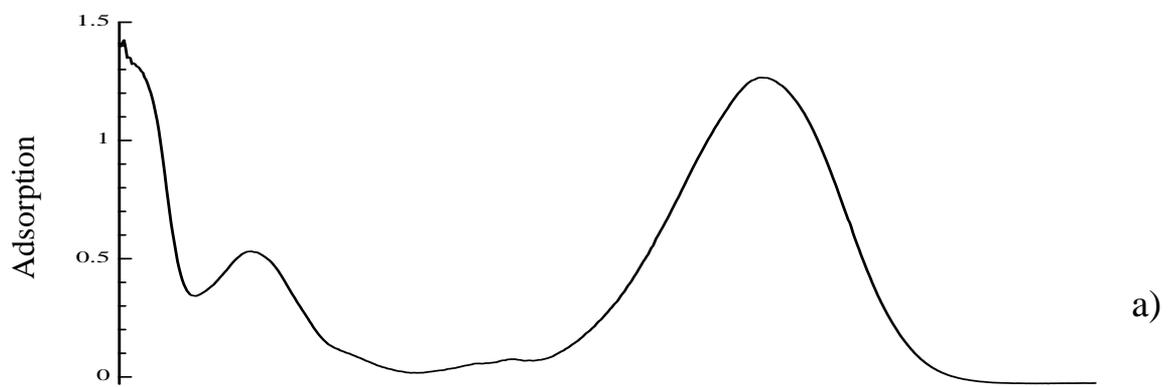
Abbildung 4.8: [folgende Seite] UV-VIS Spektren von *N,N*-dimethyl-*para*-nitroanilin in Acetonitril, aufgenommen auf einem Shimadzu UV-2102 PC Spektrophotometer. a) Spektrum des unprotonierten Anilins *p*-NO₂-B. b) Spektrum des vollständig protonierten Anilins *p*-NO₂-BH⁺. c) Spektrum des teilweise protonierten Anilins (durchgezogene Linie) und die Anpassung (gestrichelte Linie), die additiv ($0,128 \cdot B + 0,872 \cdot BH^+$) aus den obigen Spektren erhalten wurde. d) Residuum von dem teilprotonierten Spektrum und der Anpassung, der Maßstab der Ordinate ist identisch mit denen der Spektren. Weitere Erläuterungen im Text.

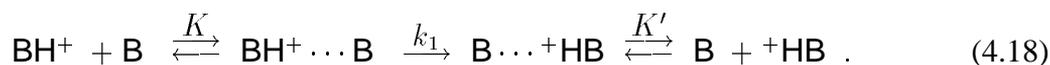
4.8a ist das UV-VIS Spektrum von *N,N*-dimethyl-*p*-nitroanilin in Acetonitril dargestellt. Durch die stark elektronenziehende Nitrogruppe in *para*-Stellung zur elektronenschiebenden Aminogruppe kommt es zum intramolekularen Charge-Transfer, woraus die intensive Absorptionsbande bei 395 nm resultiert. Erwartungsgemäß tritt in diesem langwelligen Bereich des Spektrums von dem *N,N*-dimethyl-*p*-nitroaniliniumion (Abbildung 4.8b) keine Absorption auf. Das UV-VIS Spektrum des teilprotonierten *N,N*-dimethyl-*p*-nitroanilins (Abbildung 4.8c) zeigt neben der nur schwer zu trennenden Überlagerung der Absorptionsbanden des unprotonierten Anilins bei 232 nm und des protonierten Anilins bei 245 nm deutlich die langwellige Absorption bei 395 nm. Aufgrund des geringeren Anteils an unprotoniertem Anilin ist die Intensität stark verringert, aber die Lage ist exakt die gleiche wie bei der Probe des reinen Anilins. Und die Übereinstimmung des experimentellen Spektrums und der Anpassung durch gewichtete Addition der Spektren des reinen Anilins und des vollständig protonierten Anilins ist exzellent, wie das Residuum (Abbildung 4.8d) zeigt.

Aus den Ergebnissen der Infrarot- und UV-VIS Spektren kann man zweifelsfrei schließen, daß der Anteil von Wasserstoffbrückenbindung zwischen B und BH⁺ unbedeutend ist und daß die aus den statischen Spektren gewonnenen spektralen Parameter für die teilprotonierten Systeme anwendbar sind.

4.7.3 Ausschluß von Assoziations- und Dissoziationsgleichgewichten

Berücksichtigt werden muß auch die Möglichkeit eines vorgelagerten Assoziations- oder eines nachgelagerten Dissoziationsgleichgewichtes [74],





Solange wie die Einstellung dieser Gleichgewichte schnell auf der Zeitskala des Protonentransfers stattfindet, sind die beobachtete Geschwindigkeitskonstante für den gesamten Prozeß k_{obs} und die Geschwindigkeitskonstante des Protonentransfers k_1 exakt gleich, denn bei den hier betrachteten Identitätsreaktionen heben sich die Gleichgewichtskonstanten gegenseitig auf ($K' = 1/K$).

Wenn jedoch die Gleichgewichte in Gleichung 4.18 geschwindigkeitsbeschränkend wären, bestünde ohne Kenntnis der Geschwindigkeitskonstanten keine Möglichkeit, k_1 aus k_{obs} zu berechnen. Dieser Fall kann aber aufgrund der folgenden Argumentation ausgeschlossen werden:

Wenn die Bildung des *Assoziationskomplexes* geschwindigkeitsbeschränkend wäre, dann ergäben sich für Kreuzreaktionen negative Brønstedsteigungen oder Brønstedsteigungen größer als eins, wie Murray and Jencks [75] hervorheben. Für Protonentransferreaktionen scheint dies bislang jedoch noch nicht beobachtet worden zu sein.

Wegen der energetischen Stabilisierung, die durch eine Wasserstoffbrückenbindung bewirkt wird, ist es allerdings wahrscheinlicher, daß die *Dissoziation* des wasserstoffverbrückten Komplexes in der Reaktionsfolge 4.18 geschwindigkeitsbeschränkend wäre. In diesem Fall muß die Dissoziation von $\text{BH}^+ \cdots \text{B}$ umso langsamer sein, je mehr der Komplex stabilisiert ist, d. h. je stärker die Wasserstoffbrückenbindung ist. Dementsprechend sollte die beobachtete Geschwindigkeitskonstante niedriger sein, je besser das Vermögen des *para*-Substituent ist, als Elektronendonator zu wirken und je niedriger die Polarität des Lösemittels ist. In beiden Fällen wird jedoch genau der entgegengesetzte Trend beobachtet (vgl. Tabelle 4.8 und 4.9). Eine geschwindigkeitsbeschränkende Dissoziation des wasserstoffverbrückten Komplexes steht also im Widerspruch zu den experimentellen Ergebnissen.

Daraus ergibt sich die Schlußfolgerung, daß die Assoziations–Dissoziationsgleichgewichte entsprechend Gleichung 4.18 nicht geschwindigkeitsbestimmend sein können und daß die beobachteten Geschwindigkeitskonstanten direkt zum Protonentransferschritt gehören.

| R | CH ₃ | Br | COOEt | CN | NO ₂ |
|------------|-----------------|------|-------|------|-----------------|
| σ^+ | -0,31 | 0,15 | 0,48 | 0,66 | 0,79 |

Tabelle 4.11: Der Hammettparameter σ^+ für die untersuchten *para*-Substituenten **R**. Alle Werte sind [76] entnommen.

4.8 Erklärung der intrinsische Aktivierungsbarriere durch ein „Valence Bond Configuration Mixing“-Modell

Wie Abbildung 4.9 zeigt, besteht eine gute lineare Korrelation zwischen der in der beschriebenen Weise (siehe Abschnitt 4.3) gemessenen intrinsischen Barriere ΔG_0^\ddagger und dem Hammettparameter σ^+ , dessen Werte für die untersuchten *para*-Substituenten in Tabelle 4.11 angegeben sind. Die Abbildung 4.9 unterscheidet sich in ihren Implikationen von einer üblichen Hammettauftragung in entscheidender Weise: Letztere ist entweder eine lineare Beziehung zwischen freien Enthalpien oder – wenn sie von der Art $\log k$ gegen Hammettparameter ist – spiegelt den Einfluß der Triebkraft einer Reaktion auf ihre Geschwindigkeit wider. Für die hier besprochenen Selbstaustauschreaktionen ist aber ΔG^\ominus gleich null und die Auftragung zeigt, wie die *intrinsische* Barriere ΔG_0^\ddagger von einem elektronischen Parameter der Reaktanden abhängt.

Während σ^+ selbst keine Moleküleigenschaft der Substrate ist, steht dieser Parameter dennoch mit solchen in Beziehung: Es ist wohlbekannt, daß σ^+ ein quantitatives Maß für die Elektronendichte am Stickstoff in diesen Verbindungen darstellt, und die Basizität wie auch das Ionisationspotential I_v von **B** lineare Funktionen von σ^+ sind [77–80]. Dieser Zusammenhang ist grundlegend für die im folgenden gegebene theoretische Interpretation. Man sieht, daß ΔG_0^\ddagger eine lineare Funktion der Elektronendichte am Stickstoffatom ist und umso niedriger liegt je höher die letztere ist. Als qualitativer Trend wurde dieses Verhalten bereits beschrieben [13, 14], eine lineare Beziehung wurde aber meines Wissens noch nicht beobachtet.

Diese Befunde lassen sich durch ein „Valence Bond Configuration Mixing“ (VBCM) Modell erklären [81,82]. Solche Modelle wurden von Pross und Shaik eingeführt und mit großem Er-

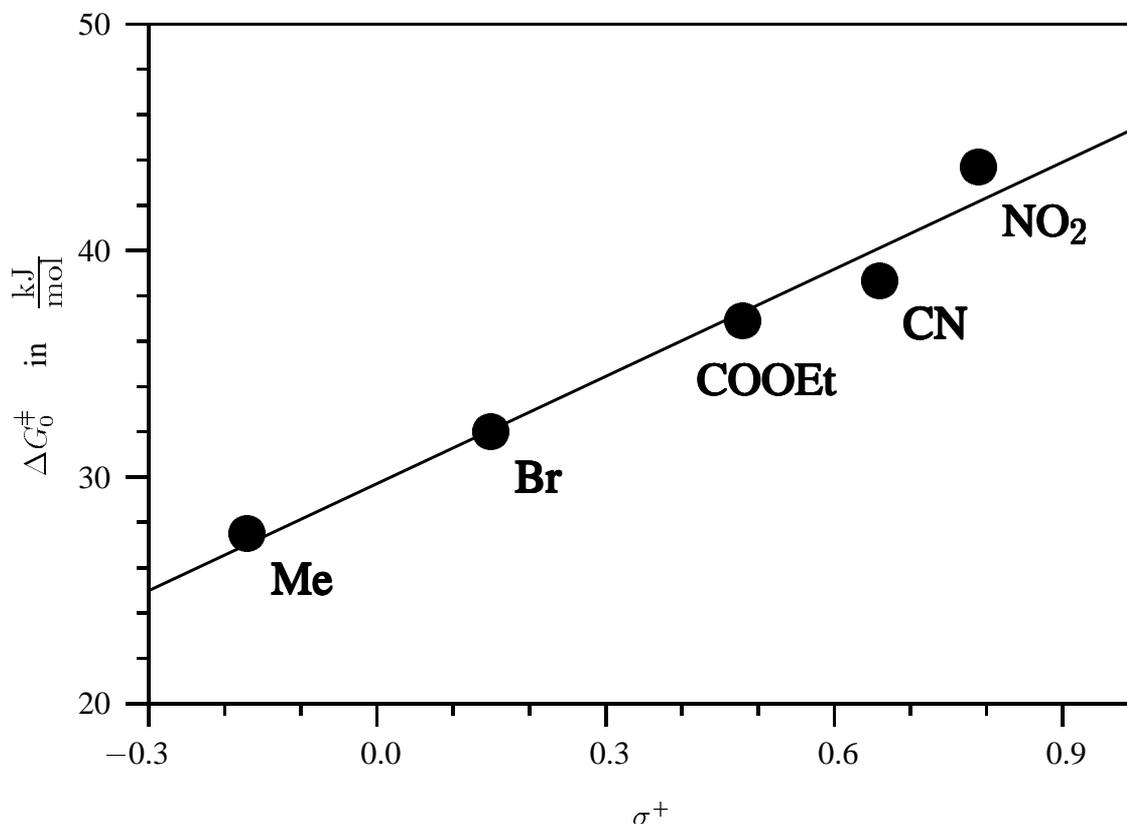


Abbildung 4.9: Protonenselbstaustausch von *para*-substituierten *N,N*-Dimethylanilinen in Acetonitril. Der Graph zeigt die intrinsische Barriere als Funktion des Hammett-Parameters σ^+ . Die Bezeichnungen an den Datenpunkten geben den *para*-Substituenten an.

folg auf verschiedene Klassen chemischer Reaktionen angewendet, wie zum Beispiel nucleophile aliphatische Substitutionen oder Cycloadditionen [83]. Der Vorteil einer Valenzbond (VB) Beschreibung gegenüber einer Molekülorbital (MO) Beschreibung liegt darin, daß VB Konfigurationen chemisch „verständlicher“ sind in dem Sinn, daß sie sich direkt in ein chemisches Bild und vor allem in die übliche chemische Schreibweise übersetzen lassen (siehe unten). Andererseits sind im Grenzfall unendlich großer Basissätze und vollständiger Konfigurationswechselwirkung VB und MO Modelle vollständig äquivalent.

Der Grundgedanke des VBCM Ansatzes ist, daß die Aktivierungsbarriere einer chemischen Reaktion durch eine vermiedene Kreuzung von VB Konfigurationen entsteht. Ein Minimalatz von zwei Konfigurationen ist oft ausreichend, nämlich die Eduktkonfiguration, welche

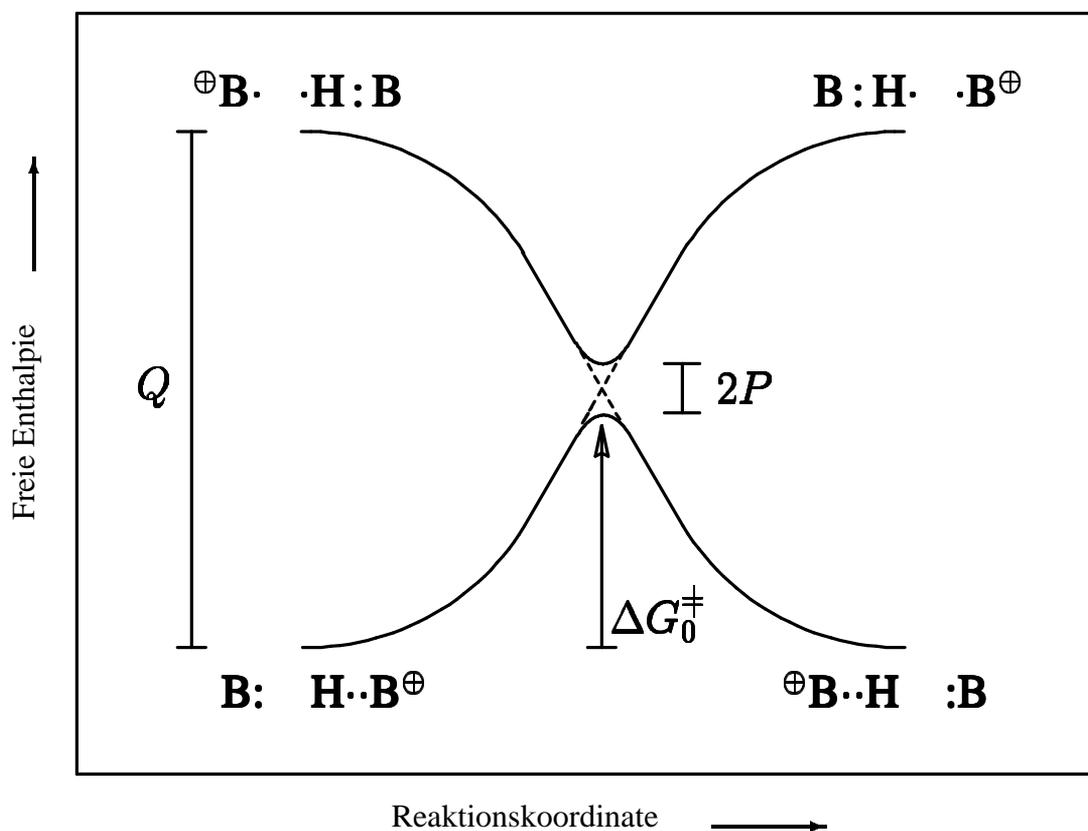


Abbildung 4.10: „Valence bond configuration mixing“ Modell für Protonenselbstaustausch zwischen einer Base B und ihrer konjugierten Säure BH⁺. Weitere Erklärung im Text.

die beste VB Beschreibung der reagierenden Zentren in den Edukten liefert und die Produktkonfiguration, die das Analogon für die Produkte darstellt.

In der VBCM-Darstellung des Protonenselbstaustausches zwischen einer Base B und ihrer konjugierten Säure BH⁺ (Abbildung 4.10) umfaßt jede Konfiguration das einsame Elektronenpaar am Stickstoff und die NH-Bindung in BH⁺. Deswegen repräsentiert man die Eduktkonfiguration (links unten in dem Diagramm) als B: H·B[⊕] und die Produktkonfiguration (rechts unten) als [⊕]B·H :B. Die freien Enthalpien dieser Konfigurationen sind selbstverständlich gleich, was für jede Selbstaustauschreaktion gilt. Die Übertragung des Protons in jede der beiden Richtungen wird begleitet von einem Anwachsen der freien Enthalpie der entsprechende Ausgangskonfiguration, da die NH-Bindung gedehnt werden muß und eine ungünstige Dreielektronenwechselwirkung zwischen dem einsamen Elektronenpaar und

dem sich nähernden Wasserstoffatom entsteht. Bei der jeweiligen Endgeometrie ist die Anfangskonfiguration deshalb eine angeregte Konfiguration. Die Eduktkonfiguration bei der Produktgeometrie (rechts oben in Abbildung 4.10) läßt sich als $\text{B:H} \cdot \cdot \text{B}^\oplus$ repräsentieren, die Produktkonfiguration in der Eduktgeometrie (links oben) als $^\oplus\text{B} \cdot \cdot \text{H:B}$. Aufgrund der Symmetrie der Reaktion sind beide Anregungsenergien identisch.

Es ist offensichtlich, daß sich die beiden Konfigurationskurven während der Reaktion schneiden würden, wie dies durch die gestrichelten Linien in der Abbildung angedeutet ist. In der Nachbarschaft des Kreuzungspunktes sind die Konfigurationen aber entartet oder fast entartet, so daß jede Wechselwirkung zwischen ihnen – wie sie durch das Matrixelement $\langle \psi_p | \hat{\mathcal{H}} | \psi_e \rangle$ gegeben ist, bei dem ψ_e und ψ_p die Konfigurationen der Edukte beziehungsweise der Produkte sind und $\hat{\mathcal{H}}$ der Hamiltonoperator ist – eine Niveaufspaltung bewirkt. Die Größe dieser Aufspaltung $2P$ wird durch das Verhältnis von $|\langle \psi_p | \hat{\mathcal{H}} | \psi_e \rangle|$ zum Energieabstand $|G(\psi_p) - G(\psi_e)|$ in Abwesenheit einer Wechselwirkung zwischen den Konfigurationen bestimmt. Sie ist deshalb beim Kreuzungspunkt am größten und nimmt monoton ab, wenn sich das System von diesem entfernt. Wegen dieser Mischung der Konfigurationen verbinden die resultierenden Kurven (die durchgezogenen Linien im Mittelteil der Abbildung) nicht mehr die selben Konfigurationen auf beiden Seiten des Diagramms. Vielmehr findet um den vermiedenen Kreuzungspunkt herum ein Wechsel der Konfigurationen statt.

Der aktivierte Komplex entspricht dem höchsten Punkt der unteren Kurve in Abbildung 4.10. Aus einfachen geometrischen Erwägungen ist die intrinsische Barriere ΔG_0^\ddagger durch Gleichung 4.19 gegeben,

$$\Delta G_0^\ddagger = f \cdot Q - P \quad . \quad (4.19)$$

Der Faktor f berücksichtigt die Lage des Übergangszustandes, er hängt deshalb von der Thermodynamik der Reaktion (die im Falle des Selbstaustausches thermoneutral ist) und der funktionalen Form der Kurven ab. Innerhalb einer homologen Reihe kann sich diese Form schwerlich verändern, so daß f konstant sein sollte. Die Anfangsaufspaltung Q beschreibt den Abstand der Konfigurationskurven vor der Reaktion, also für Edukte und Produkte bei der Eduktgeometrie. Somit stellt Q die freie Energie dar, welche benötigt wird, um die Eduktkonfiguration vertikal anzuregen. Der Aufspaltungsparameter P wird in erster Linie von der

Symmetrie beeinflusst (beispielsweise ist P direkt für die Woodward–Hoffmann Regeln verantwortlich [82]) und sollte deshalb innerhalb der homologen Reihe ebenfalls konstant sein.

Trotz der Unterschiede in der Schreibweise ist dieses VBCM Modell im wesentlichen identisch mit der Marcustheorie des Elektronentransfers [29, 32]: Der Marcusausdruck für die intrinsische Barriere beim Elektronentransfer ist

$$\Delta G_0^\ddagger = \lambda/4 \quad , \quad (4.20)$$

wobei die sogenannte Reorganisationsenergie λ diejenige Energie ist, welche benötigt wird, um die Geometrie der Reaktanden (einschließlich der Solvathülle) zu jener der Produkte zu verzerren ohne das Elektron zu übertragen. Es ist offensichtlich, daß λ mit der Anfangsaufspaltung Q des VBCM Ansatzes übereinstimmt. Weiterhin nimmt das Marcusmodell nichtadiabatischen Elektronentransfer (d.h., vernachlässigbares P) und parabolische Potentialkurven an. Aufgrund der letzteren Bedingung wird f gleich $1/4$, so daß Gleichung 4.19 in Gleichung 4.20 übergeht.

Wenden wir uns wieder der Diskussion von Gleichung 4.19 zu. Die Abhängigkeit der intrinsischen Barriere ΔG_0^\ddagger von den elektronischen Eigenschaften der Substrate beruht offensichtlich auf der Abhängigkeit der Größe Q von diesen. Mit dem vertikalen Übergang von der VB Konfiguration der Edukte zu jener der Produkte läßt sich ein konkretes chemisches Bild verbinden: Das einsame Elektronenpaar in **B** muß vertikal oxidiert und das dabei freigesetzte Elektron vom antibindenden Orbital der NH-Bindung in **BH⁺** aufgenommen werden. Diese Vorstellung führt sofort zu einer linearen Beziehung

$$\Delta G_0^\ddagger = a \cdot I_v - E(\sigma_{\text{NH}}^*) + b \quad (4.21)$$

mit den Konstanten a und b . Da das Oxidationspotential von **B** in Lösung für die meisten der untersuchten *N,N*-Dimethylaniline nicht erhältlich ist, da sie irreversible Redoxsysteme darstellen [78], wird in Gleichung 4.21 das (vertikale) Ionisationspotential I_v in der Gasphase verwendet, welches bekanntermaßen proportional zum Oxidationspotential ist [82]. AM1 Berechnungen zeigen, daß die NH-Bindung in **BH⁺** vorzugsweise in der Ebene des aromatischen Rings liegt. Da der elektronische Einfluß des *para*-Substituenten hauptsächlich über

das π -System vermittelt wird, ist aus diesem Grund nur eine vernachlässigbare Wechselwirkung zwischen *para*-Substituenten und der NH-Bindung möglich, und man erwartet, daß die Energie $E(\sigma_{\text{NH}}^*)$ des antibindenden Orbitals dieser Bindung innerhalb der homologen Reihe konstant ist. Dies führt zu einer linearen Beziehung zwischen ΔG_0^\ddagger und I_v (Gleichung 4.22) und erklärt mittels des bekannten linearen Zusammenhanges von I_v und σ^+ [80] die experimentell beobachtete Abhängigkeit (Abbildung 4.9) der intrinsischen Barriere vom Hammettparameter σ^+ ,

$$\Delta G_0^\ddagger = a' \cdot I_v + b' = a'' \cdot \sigma^+ + b'' \quad . \quad (4.22)$$

In der Literatur werden häufig die intrinsischen Barrieren von Protonenübertragungen mit dem „principle of non-perfect synchronization“ (PNS, s. Abschnitt 2.2) erklärt. Das PNS erlaubt eine quantitative Korrelationen zwischen ΔG_0^\ddagger , Brønstedsteigungen und der Thermodynamik: $\delta \Delta G_0^\ddagger f = (\lambda_f - \beta_B) \delta \Delta G^\ominus f$ (Gleichung 2.11, Erläuterungen s. Seite 11). Für die hier untersuchten Protonenselbstaustauschreaktionen ist jedoch $\Delta G^\ominus = 0$, die Bestimmung der Brønstedkoeffizienten λ_f bzw. β_B ist mithin nicht möglich. Darüber hinaus gestattet der VBCM Ansatz im Gegensatz zum PNS eine quantitative Verhersagen von ΔG_0^\ddagger aus Molekülparametern. Dabei beruht er einerseits auf einer quantenmechanischen Basis, ist aber andererseits genauso intuitiv und transparent wie das PNS und sollte daher bevorzugt werden.