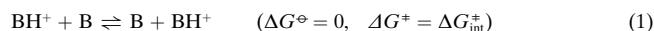


- Rev. Sci. Eng.* **1988**, 30, 117; d) Y. T. Shah, D. C. Cronauer, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1979**, 20, 209.
- [6] Siehe z.B.: a) R. D. Adams, S. B. Falloon, J. L. Perrin, J. A. Queisser, J. H. Yamamoto, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 313; b) H. Imgartinger, A. Weber, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 2075; c) M. H. Chisholm, S. T. Haubrich, J. C. Huffman, W. E. Streib, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1634; d) A. R. Katritzky, E. S. Ignatchenko, S. M. Allin, R. A. Barcock, M. Siskin, C. W. Hudson, *Energy Fuels* **1997**, 11, 160; e) A. J. Arce, A. Karam, Y. Desanctis, R. Machado, M. V. Capparelli, J. Manzur, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 254, 119.
- [7] a) J. L. Gary, G. E. Handwerk, *Petroleum Refining: Technology and Economics*, 3. Aufl., Marcel Dekker, New York, **1993**; b) J. G. Speight, *The Chemistry and Technology of Petroleum*, Marcel Dekker, New York, **1983**; c) B. C. Gates, *Catalytic Chemistry*, Wiley, New York, **1992**; d) C. N. Satterfield, C. M. Smith, M. Ingalls, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1985**, 24, 1000; e) C. N. Satterfield, J. F. Cocchetto, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1981**, 20, 53; f) F. Gioia, V. Lee, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1986**, 25, 918; g) R. H. Fish in *Aspects of Homogeneous Catalysis* (Hrsg.: R. Ugo), Kluver, Dordrecht, **1990**, S. 342; h) R. J. Kinney, W. D. Jones, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 7902.
- [8] a) M. Tayebani, A. Kasani, K. Feghali, S. Gambarotta, G. Yap, *Chem. Commun.* **1997**, 20, 2001; b) M. Tayebani, K. Feghali, S. Gambarotta, C. Bensimon, G. Yap, *Organometallics* **1997**, 16, 5084; c) M. Tayebani, K. Feghali, S. Gambarotta, G. Yap, *Organometallics*, im Druck; d) M. Tayebani, S. Gambarotta, G. Yap, *Organometallics*, im Druck; e) K. A. Hall, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10402; f) R. R. Schrock, M. L. Listeman, L. G. Sturges, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4291.

hypothetische) Reaktion mit $\Delta G^\circ = 0$ ist.^[2] Wenn man aber nach den Faktoren fragt, die diese Schlüsselgröße $\Delta G_{\text{int}}^\pm$ bestimmen, zeigt sich eine fundamentale Lücke in unserem Kenntnisstand. Während $\Delta G_{\text{int}}^\pm$ beim Elektronentransfer aus Molekülgometrien, Kraftkonstanten und Ladungsdichten zahlenmäßig vorhergesagt werden kann,^[3] ist beim Protonentransfer weit weniger darüber bekannt, wie $\Delta G_{\text{int}}^\pm$ von Molekülparametern abhängt.^[4-6] Hier untersuchen wir den Einfluß elektronischer Faktoren auf $\Delta G_{\text{int}}^\pm$ experimentell und entwickeln ein Valence-bond-configuration-mixing(VBCM)-Modell, das die experimentellen Ergebnisse erklärt.

Als Substrate wählten wir *para*-substituierte *N,N*-Dimethylaminoline B, weil sich diese Verbindungen sehr gut für eine Separation sterischer und elektronischer Effekte eignen: Durch Änderung des *para*-Substituenten lässt sich die Elektronendichte am Basenzentrum mit vernachlässigbarem Einfluß auf die lokale Geometrie und die sterischen Anforderungen der Reaktion variieren. Der intermolekulare Protonentransfer ist oft wegen einer Beteiligung des Lösungsmittels (Relaismechanismus)^[7] kompliziert, was zur Folge hat, daß die scheinbare (d.h. beobachtete) Aktivierungsbarriere eine zusammengesetzte Größe ist.^[6] Um dies zu vermeiden, führten wir die Experimente in wasserfreiem Acetonitril durch, welches nicht als Wasserstoffbrückendorf fungiert und ein wesentlich schwächerer Wasserstoffbrückenacceptor als Wasser ist.^[8] Die intrinsischen Barrieren wurden direkt aus Messungen der Geschwindigkeiten des Protonensaustausches [Gl. (1)] zwischen den unprotonierten und protonierten Formen B bzw. BH⁺ unserer Substrate durch dynamische NMR-Spektroskopie erhalten.



Diese Vorgehensweise ist nicht nur ökonomischer als die übliche – die Marcus-Theorie^[2b] zu benutzen, um $\Delta G_{\text{int}}^\pm$ aus den Aktivierungsbarrieren einer Serie homologer Kreuzreaktionen zu berechnen –, sondern auch viel verlässlicher, weil sie die mit der Bestimmung von ΔG° verbundenen Schwierigkeiten umgeht, d.h. die Probleme der Acidität in einem nichtwässrigen Lösungsmittel.

Alle experimentellen Details sind in einer früheren Publikation angegeben,^[9] in der außerdem der Mechanismus dieser Reaktionen im Detail aufgeklärt wurde. Wie dort gezeigt, ist ein thermisch aktiverter direkter Protonentransfer zwischen BH⁺ und B geschwindigkeitsbestimmend; ein Relaismechanismus unter Beteiligung des Lösungsmittels oder von Restwasser liegt nicht vor, und die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen BH⁺ und B wie auch Tunneleffekte spielen keine signifikante Rolle. Dies bedeutet, daß in diesen Systemen ein einheitlicher und wohldefinierter Reaktionsmechanismus realisiert ist, was eine unverzichtbare Voraussetzung für eine Studie ist, die auf eine Quantifizierung der Einflüsse von Molekülparametern auf die intrinsische Barriere von Protonenübertragungen abzielt.

Wie Abbildung 1 zeigt, besteht eine gute lineare Korrelation zwischen den in der beschriebenen Weise erhaltenen Werten für $\Delta G_{\text{int}}^\pm$ und dem Hammett-Parameter σ^+ . Während σ^+ keine Moleküleigenschaft unserer Substrate ist, steht dieser Parameter dennoch mit solchen in Beziehung: Es ist

Wie hängt die intrinsische Barriere intermolekularer Protonenübertragungen von Molekülparametern ab?**

Martin Goez* und Rainer Heun

Insbesondere in Hinblick auf biologische Systeme muß der intermolekulare Protonentransfer zu den wichtigsten elementaren chemischen Prozessen gezählt werden; er ist von ähnlicher Bedeutung wie der Elektronentransfer.^[1] Auch konzeptionell weisen diese beiden Reaktionstypen Gemeinsamkeiten auf, weil die beiden leichtesten chemischen Teilchen übertragen werden und die gesamten Strukturveränderungen nicht sehr groß sind. Dennoch besteht ein wesentlicher Unterschied in ihrem theoretischen Verständnis. Gut etabliert für beide ist, daß sich die Beziehung zwischen Thermodynamik und Kinetik, d.h. zwischen der Triebkraft der Reaktion $-\Delta G^\circ$ und der Aktivierungsbarriere ΔG^\pm , mit nur einem Parameter ausdrücken läßt, der intrinsischen Barriere $\Delta G_{\text{int}}^\pm$, welche die Aktivierungsbarriere für die (oft

[*] Prof. Dr. M. Goez, Dipl.-Chem. R. Heun
Fachbereich Chemie der Universität Halle-Wittenberg
Kurt-Mothes-Straße 2, D-06120 Halle/Saale
Fax: (+49) 345/55-27229
E-mail: goez@chemie.uni-halle.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

bekannt, daß σ^+ ein quantitatives Maß für die Elektronendichte am Stickstoffatom in diesen Verbindungen ist und die Basizität wie auch das Ionisationspotential I_v von B lineare Funktionen von σ^+ sind.^[10] Dieser Zusammenhang wird eine Schlüsselrolle für die im folgenden gegebene theoretische Interpretation spielen. Wir möchten betonen, daß sich Abbildung 1 in ihren Implikationen von einer üblichen

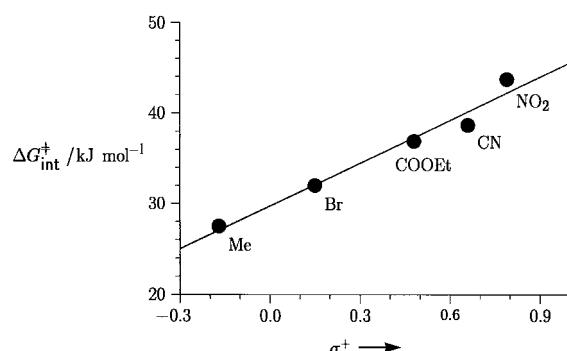


Abb. 1. Protonenselbsttausch von *para*-substituierten *N,N*-Dimethylanilinen in Acetonitril. Der Graph zeigt die intrinsische Barriere $\Delta G_{\text{int}}^\ddagger$ als Funktion des Hammett-Parameters σ^+ . Die Bezeichnungen an den Datenpunkten geben den *para*-Substituenten an.

Hammett-Auftragung unterscheidet: Diese ist entweder eine lineare Beziehung zwischen Freien Enthalpien oder spiegelt – wenn sie von der Art $\lg k$ gegen Hammett-Parameter ist – den Einfluß der Triebkraft einer Reaktion auf ihre Geschwindigkeit wider. Bei unseren Selbsttauschreaktionen ist aber $\Delta G^\ominus = 0$, und die Auftragung zeigt, wie die *intrinsische* Barriere $\Delta G_{\text{int}}^\ddagger$ von einem elektronischen Parameter der Reaktanten abhängt. Man sieht, daß $\Delta G_{\text{int}}^\ddagger$ eine lineare Funktion der Elektronendichte am Stickstoffatom ist und umso niedriger liegt je höher jene ist. Als allgemeiner qualitativer Trend wurde dieses Verhalten bereits beschrieben,^[4] eine lineare Beziehung wurde aber unseres Wissens bisher noch nicht festgestellt.

Diese Befunde lassen sich durch ein VBCM-Modell (Abb. 2) erklären. Solche Modelle wurden durch Pross und Shaik eingeführt und mit großem Erfolg auf verschiedene

genüber einer Molekülorbital(MO)-Beschreibung besteht 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). Im Grenzfall unendlich großer Basissätze und vollständiger Konfigurationswechselwirkung sind dagegen 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. Sehr oft ist ein Minimalsatz von zwei Konfigurationen ausreichend: die Eduktkonfiguration, welche die beste VB-Beschreibung der reagierenden Zentren in den Edukten liefert, und die analog charakterisierte Produktkonfiguration. In unserem Fall umfaßt jede Konfiguration das einsame Elektronenpaar am Stickstoffatom in B und die N-H-Bindung in BH^+ ; deswegen repräsentiert man die Eduktkonfiguration (unten links in Abb. 2) als $\text{B}: \text{H}\cdots\text{B}^+$ und die Produktkonfiguration (unten rechts) als ${}^\ddagger\text{B}\cdots\text{H}:\text{B}$. 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 entsprechenden Anfangskonfiguration, weil die N-H-Bindung gedehnt werden muß und eine ungünstige Dreielektronenwechselwirkung zwischen dem einsamen Elektronenpaar und dem sich nähern Wasserstoffatom entsteht. Bei der jeweiligen Endgeometrie ist die entsprechende Anfangskonfiguration deshalb eine angeregte Konfiguration. Die Eduktkonfiguration bei der Produktgeometrie (oben rechts in Abb. 2) läßt sich als $\text{B}:\text{H}\cdots\text{B}^+$ repräsentieren, die Produktkonfiguration bei der Eduktgeometrie (oben links) als ${}^\ddagger\text{B}\cdots\text{H}:\text{B}$. 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 Abbildung 2 angedeutet ist. In der Nachbarschaft des Kreuzungspunktes sind sie aber entartet oder fast entartet, so daß jede Wechselwirkung zwischen ihnen – wie sie durch das Matrixelement $\langle \psi_p | H | \psi_e \rangle$ gegeben ist, bei dem ψ_e und ψ_p die Konfigurationen sind und H der Hamilton-Operator – eine Niveaupaltung bewirkt. Die Größe dieser Aufspaltung $2P$ wird durch das Verhältnis von $|\langle \psi_p | H | \psi_e \rangle|$ zum Energieabstand $|G(\psi_p) - G(\psi_e)|$ ohne eine Wechselwirkung zwischen den Konfigurationen bestimmt; sie ist deshalb beim Kreuzungspunkt am größten und nimmt monoton ab, wenn sich das System von diesem entfernt. Wegen der Mischung der Konfigurationen verbinden die resultierenden Kurven (die durchgezogenen Linien im Mittelteil von Abb. 2) nicht mehr dieselben Konfigurationen auf beiden Seiten des Diagramms. Vielmehr findet um den vermiedenen Kreuzungspunkt ein Konfigurationswechsel statt.

Der aktivierte Komplex entspricht dem höchsten Punkt der unteren Kurve in Abbildung 2. Aus einfachen geometrischen Erwägungen ist die intrinsische Barriere $\Delta G_{\text{int}}^\ddagger$ durch Gleichung (2) gegeben.^[11]

$$\Delta G_{\text{int}}^\ddagger = f \cdot Q - P \quad (2)$$

Klassen chemischer Reaktionen angewendet, z.B. auf nucleophile aliphatische Substitutionen oder Cycloadditionen.^[11] Der Vorteil einer Valenzbond(VB)-Beschreibung ge-

Der Faktor f berücksichtigt die Lage des Übergangszustandes; er hängt deshalb von der Thermodynamik der Reaktion (was in unserem Fall nicht anwendbar ist) und der funktionalen Form der Potentialkurven ab. Innerhalb einer homologen Reihe kann sich diese Form kaum verändern, so daß f in unserem System konstant sein sollte. Die Anfangsaufspaltung Q beschreibt den Abstand der Konfigurationskurven vor der Reaktion, also für Edukte *und* Produkte bei der Eduktgeometrie. Somit entspricht Q der Freien Energie, 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)^[11] und sollte deshalb innerhalb unserer homologen Reihe ebenfalls konstant sein.

Wir weisen darauf hin, daß dieses VBCM-Modell trotz der unterschiedlichen Nomenklatur im wesentlichen identisch mit der Marcus-Theorie des Elektronentransfers^[2a,3a] ist: Der Marcus-Ausdruck für die intrinsische Barriere beim Elektronentransfer ist durch Gleichung (3) gegeben, wobei die

$$\Delta G_{\text{int}}^{\pm} = \lambda / 4 \quad (3)$$

Reorganisationsenergie λ diejenige Energie ist, welche benötigt wird, um die Geometrie der Reaktanten (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 Marcus-Modell nichtadiabatischen Elektronentransfer (d.h. vernachlässigbares P) und parabolische Potentialkurven an. Aufgrund der zuletzt genannten Bedingung wird f gleich 1/4, so daß Gleichung (2) in Gleichung (3) übergeht.

Wenden wir uns wieder der Diskussion von Gleichung (2) zu. Die Abhängigkeit der intrinsischen Barriere $\Delta G_{\text{int}}^{\pm}$ von den elektronischen Eigenschaften unserer Substrate beruht offenkundig auf der Größe Q . 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 N-H-Bindung in BH^+ aufgenommen werden. Diese Vorstellung führt sofort zu einer linearen Beziehung [Gl. (4)] mit den Konstanten a und b .

$$\Delta G_{\text{int}}^{\pm} = a \cdot I_v - E(\sigma_{\text{NH}}^*) + b \quad (4)$$

Da das Oxidationspotential von B in Lösung für die meisten unserer Verbindungen nicht erhältlich ist, weil sie irreversible Redoxsysteme sind,^[10b] haben wir in Gleichung (4) das (vertikale) Ionisationspotential I_v in der Gasphase verwendet, welches bekanntermaßen zum Oxidationspotential proportional ist.^[11c] AM1-Rechnungen ergaben, daß die N-H-Bindung in BH^+ vorzugsweise in der Ebene des aromatischen Rings liegt. Nachdem der elektronische Einfluß des *para*-Substituenten hauptsächlich über das π -System vermittelt wird, ist aus diesem Grund nur eine vernachlässigbare Wechselwirkung zwischen diesem Substituenten und der N-H-Bindung möglich, und man erwartet, daß die

Energie $E(\sigma_{\text{NH}}^*)$ des antibindenden Orbitals dieser Bindung innerhalb unserer homologen Reihe konstant ist. Dies führt zu einer linearen Beziehung zwischen $\Delta G_{\text{int}}^{\pm}$ und I_v [Gl. (5)] und erklärt angesichts der bekannten Tatsache, daß I_v und σ^+ linear miteinander zusammenhängen,^[10d] die experimentell beobachtete Abhängigkeit (Abb. 1) der intrinsischen Barriere vom Hammett-Parameter σ^+ .

$$\Delta G_{\text{int}}^{\pm} = a' \cdot I_v + b' = a'' \cdot \sigma^+ + b'' \quad (5)$$

Die intrinsischen Barrieren von Protonenübertragungen werden häufig mit dem Prinzip nichtperfekter Synchronisation (principle of non-perfect synchronization, PNS)^[4,5] erklärt, nach welchem die Barriere dadurch entsteht, daß Ladungsdelokalisierung und vor allem Solvatation der Bewegung des Protons hinterherhinken. Ab-initio-Rechnungen^[5c] ergaben allerdings, daß der Effekt in der Gasphase, d.h. bei Fehlen von Solvatation, ebenfalls ausgeprägt sein sollte. Deshalb muß wie im Fall des Elektronentransfers ein signifikanter Innersphärenbeitrag zur intrinsischen Barriere existieren, was mit unseren früheren Ergebnissen^[9] für die untersuchten Systeme konsistent ist. Obwohl sich die vorliegende Arbeit nur auf diesen Innersphärenterm bezieht, steht zu erwarten, daß das VBCM-Modell auch die Lösemittelabhängigkeit von $\Delta G_{\text{int}}^{\pm}$ erklären kann, wenn I_v im verwendeten Medium gemessen wird.

Das PNS ermöglicht quantitative Korrelationen zwischen $\Delta G_{\text{int}}^{\pm}$, der Steigung von Brønsted-Auftragungen und der Thermodynamik, aber ihr Potential für quantitative Vorhersagen von $\Delta G_{\text{int}}^{\pm}$ aus Molekülpараметern erscheint begrenzt. Unserer Ansicht nach ist der VBCM-Ansatz besser für diese Aufgabe geeignet, zugleich aber genauso intuitiv und transparent wie das PNS; deshalb und weil er auf einer quantenmechanischen Basis beruht, sollte er bevorzugt werden.

Eingegangen am 29. April 1998 [Z 11794]

Stichwörter: Kinetik • NMR-Spektroskopie • Protonierungen • Valence-bond-Methoden

- [1] a) R. P. Bell, *The Proton in Chemistry*, Chapman & Hall, London, **1973**; b) V. Gold, E. Caldin, *Proton-transfer Reactions*, Chapman & Hall, London, **1975**; c) C. H. Bamford, *Proton Transfer*, Elsevier, Amsterdam, **1978**; d) „Proton and Electron Transfer“: *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1982**, 74; e) *Electron and Proton Transfer in Chemistry and Biology* (Hrsg.: A. Müller, H. Ratajczak, W. Junge, E. Diemann), Elsevier, Amsterdam, **1992**; f) „Hydrogen Transfer: Experiment and Theory“: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1998**, 102.
- [2] a) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1956**, 24, 966–978; b) R. A. Marcus, *J. Phys. Chem.* **1968**, 72, 891–899; c) F. Scandola, C. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 6140–6141.
- [3] a) R. A. Marcus, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1964**, 15, 155–196; b) M. Goetz, *Z. Physik. Chem. Neue Folge* **1990**, 169, 133–145.
- [4] Neuere Übersichtsartikel: a) C. F. Bernasconi, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1992**, 27, 119–238; b) C. F. Bernasconi, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 9–16, zit. Lit.
- [5] a) C. F. Bernasconi, P. J. Wenzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 10949–10504; b) C. F. Bernasconi, P. J. Wenzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11446–11453; c) C. F. Bernasconi, P. J. Wenzel, J. R. Keeffe, S.

- Gronert, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4008–4020; d) C. F. Bernasconi, R. L. Montanez, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8162–8170.
- [6] a) J. P. Guthrie, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12886–12890; b) J. P. Guthrie, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1151–1152.
- [7] M. Eigen, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 489–508.
- [8] J. F. Coetzee, *Prog. Phys. Org. Chem.* **1967**, *4*, 45–92.
- [9] M. Goez, R. Heun, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 560–566.
- [10] a) H. K. Hall, Jr., *J. Phys. Chem.* **1956**, *60*, 63–70; b) B. M. Latta, R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5172–5178; c) C. K. Mann, K. K. Barnes, *Electrochemical Reactions in Nonaqueous Systems*, Marcel Dekker, New York, **1970**; d) A. Buchs, *Helv. Chim. Acta* **1970**, *53*, 2026–2035.
- [11] a) A. Pross, S. S. Shaik, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 363–369; b) S. S. Shaik, H. B. Schlegel, S. Wolfe, *Theoretical Aspects of Physical Organic Chemistry. The S_N2 Mechanism*, Wiley-Interscience, New York, **1992**; c) A. Pross, *Theoretical and Physical Principles of Organic Reactivity*, Wiley-Interscience, New York, **1995**.