

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

111. Jahrg. Nr. 5

1659–2066

NMR-Spektroskopische Untersuchungen zur Kinetik und Thermodynamik reversibler Dissoziationsreaktionen, IV¹⁾

Tris(4-methoxyphenyl)methyl-isothiocyanat – Direkte Beobachtung und Linienformanalyse der Ionisierung und der Ionenpaar-Rekombination

Martin Feigel und Horst Kessler*

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a. M., Laboratorium Niederrad,
Theodor-Stern-Kai 7, D-6000 Frankfurt a. M. 70

Eingegangen am 3. August 1977

Die Thermodynamik und Kinetik des Ionisationsgleichgewichtes der Titelverbindung **1** in SO₂ wurde NMR-spektroskopisch bei Temperaturen zwischen 192 und 315 K untersucht. Die Abhängigkeit des Verhältnisses der Ionen zur kovalenten Form von der Gesamtkonzentration (0.015 bis 0.22 mol/l) erlaubt, das Ionisations- ($\Delta H_1^0 = -3.65$ kcal/mol, $\Delta S_1^0 = -12.7$ Clausius) vom Dissoziationsgleichgewicht ($\Delta H_2^0 = -3.82$ kcal/mol, $\Delta S_2^0 = -25.1$ Clausius) abzutrennen. Linienformanalyse im Temperaturbereich von 291–315 K und direkte Äquilibrierungen bei 192 bis 220 K liefern die Aktivierungsparameter für die Barriere zwischen kovalenter Verbindung und Ionenpaar ($\Delta H_1^\ddagger = 12.5$ kcal/mol, $\Delta S_1^\ddagger = -11.5$ Clausius). Die Ähnlichkeit von ΔS_1^0 und ΔS_1^\ddagger wird durch ähnliche Solvatation von Übergangszustand und Ionenpaar interpretiert. Die Ursache für den hohen Enthalpieanteil der Barriere wird diskutiert.

NMR Spectroscopic Studies on Kinetics and Thermodynamics of Reversible Dissoziation Reactions, IV¹⁾

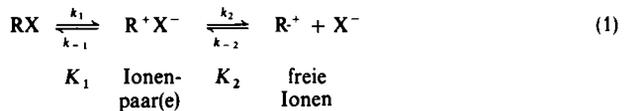
Tris(4-methoxyphenyl)methyl Isothiocyanate – Direct Observation and Complete Line Shape Analysis of Ionization and Ion Pair Recombination

The thermodynamics and kinetics of the ionization of the title compound **1** in SO₂ was investigated between 192–315 K by NMR spectroscopy. The dependence of the ratio of ions to the covalent form from the overall concentration (0.015–0.22 mol/l) allows to separate the ionization ($\Delta H_1^0 = -3.65$ kcal/mol, $\Delta S_1^0 = -12.7$ e. u.) and dissoziation equilibrium ($\Delta H_2^0 = -3.82$ kcal/mol, $\Delta S_2^0 =$

¹⁾ III. Mittel.: M. Feigel und H. Kessler, *Angew. Chem.* **89**, 266 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 256 (1977).

– 25.1 e. u.). Total line shape analysis (291–315 K) and direct equilibration (192–220 K) yield the activation parameters for the barrier from the covalent compound to the ion pair ($\Delta H_1^\ddagger = 12.5$ kcal/mol, $\Delta S_1^\ddagger = -11.5$ e. u.). The similarity of ΔS_0^\ddagger and ΔS_1^\ddagger is explained on the basis of similar solvation of the transition state and the ion pair. The reason of the high enthalpy contribution to the barrier is discussed.

Eine detaillierte Kenntnis des Energieprofils bei der Ionisierung und Dissoziation organischer Verbindungen ist für das Verständnis vieler Reaktionen in Lösung von entscheidender Bedeutung. Trotz einer unermeßlichen Zahl mechanistischer Untersuchungen zur S_N1 - und $E1$ -Reaktion gelingt es im allgemeinen nicht, Informationen über die Rekombinationsbarriere der Ionen zur kovalenten Verbindung zu erhalten, da die Energie der Ionen(-paare) nur selten bekannt ist. Bisherige Annahmen, daß die Ionen ohne nennenswerte Barriere rekombinieren²⁾, werden durch Puls-Radiolyse-Experimente an Arylmethan-Derivaten in unpolaren Lösungsmitteln gestützt³⁾. Demgegenüber findet *Ritchie*⁴⁾ bei stabileren Kationen relativ hohe „irreversible“ Rekombinationsbarrieren für freie Ionen⁵⁾ zur kovalenten Verbindung. Die Lage des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes innerhalb des für solche Reaktionen geltenden *Winstein*-Schemas (1) kann jedoch aus diesen Messungen nicht direkt abgeleitet werden. Wir fanden, daß die Rekombinationsbarrieren von Ionenpaaren durch Linienformanalyse der NMR-Spektren erfaßt werden können⁶⁾. Voraussetzung dieser Methode ist die gleiche freie Energie von kovalenter und ionischer Form. Hierzu müssen Kationen, Anionen, Lösungsmittel und Temperatur entsprechend ausgewählt werden. Bisherige Messungen von Tropyliumverbindungen^{6,7)} und Tritylchlorid¹⁾ ergaben Barrieren bis 12 kcal/mol. Allerdings wurden K_1 und K_2 im *Winstein*-Schema für diese Systeme nicht bestimmt, so daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (k_{-1}) noch nicht exakt analysierbar war.



Wir berichten hier über die ungewöhnlich hohe Rekombinationsbarriere von Tris(4-methoxyphenyl)methyl-Kationen und Isothiocyanat-Anionen und entwickeln an diesem System eine Methode, die Konzentrationsabhängigkeit des Gleichgewichtes zur Bestimmung von K_1 und K_2 auszunutzen.

Phänomenologisches

Das ¹H-NMR-Spektrum der Titelverbindung **1** in $\text{SO}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ⁸⁾ besteht bei Raumtemperatur aus breiten Signalen im Bereich der aromatischen Protonen und der Methoxygruppen. Unterhalb von 0°C beobachtet man die Signale der kovalenten Verbindung getrennt von den Signalen der ionischen Verbindung.

²⁾ T. S. Sorensen, Acc. Chem. Res. 9, 257 (1976).

³⁾ L. M. Dorfman, R. J. Sujdak und B. Bockrath, Acc. Chem. Res. 9, 352 (1976).

⁴⁾ C. D. Ritchie, Acc. Chem. Res. 5, 348 (1972).

⁵⁾ Es ist klar, daß freie Ionen in Lösung solvatisiert vorliegen.

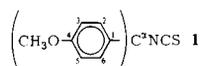
⁶⁾ H. Kessler und A. Walter, Angew. Chem. 85, 821 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 12, 773 (1973); siehe auch: H. Kessler, Chimia 27, 444 (1973).

⁷⁾ A. Walter, Dissertation, Univ. Tübingen 1976.

⁸⁾ Gleiche Beobachtungen werden auch in reinem SO_2 gemacht. Wir benötigen das Deuteriumsignal des CD_2Cl_2 als internen Lock.

Das Signal bei $\delta = 133.8$ für die NCS-Gruppe im ^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3 , Tab. 1) beweist ebenso wie die breite Bande bei 2050 cm^{-1} im IR-Spektrum, daß die kovalente Verbindung die Isothiocyanat- und nicht die Thiocyanat-Struktur besitzt⁹⁾.

Tab. 1. ^{13}C -Chemische Verschiebungen^{a)} von Tris(4-methoxyphenyl)methyl-isothiocyanat (I)



Lösung	Form	OCH ₃	C-1	C-2,6	C-3,5	C-4	C- α	-NCS
$\text{SO}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (1:1) $T = 265\text{ K}$	ionisch	57.13	132.58	143.43	116.66	170.53	193.35	129.13
	kovalent	55.18	136.15	129.78	114.12	159.21	76.43	^{b)}
CDCl_3 $T = 293\text{ K}$	kovalent	55.24	135.88	129.19	113.49	159.18	75.95	133.83

^{a)} δ [ppm] von TMS.

^{b)} Das -NCS-Signal der kovalenten Form, das in der Nähe des intensiven Signals für C-1 der ionischen Formen erwartet wird, wurde in dieser Lösung nicht beobachtet. Vermutlich ist seine Intensität stark reduziert, da bei dieser Temperatur der Anteil der Ionen überwiegt. Bei höheren Temperaturen nimmt zwar der kovalente Anteil zu, jedoch wird die Beobachtung des -NCS-Signals durch die zunehmende Austauschverbreiterung unmöglich. Generell erscheinen die Signale für die -NCS-Gruppe mit schwacher Intensität und verbreitert¹⁰⁾.

Mit abnehmender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht, wie schon früher am Beispiel des Chlortropylium-chlorids gezeigt wurde¹¹⁾, zugunsten der ionischen Formen. Aus der Konzentrationsabhängigkeit und der Veränderung des Gleichgewichtes bei Zugabe von Eigensalz $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+ \text{NCS}^-]$ ¹²⁾ folgt, daß die Ionen zumindest teilweise frei vorliegen. Eine quantitative Auswertung der Konzentrationsabhängigkeit (s. u.) läßt zusätzlich eine Paarung der Ionen erkennen. Schreckt man die Probe von Raumtemperatur auf -70°C ab, so erhält man einen für diese Temperatur zu hohen Anteil der kovalenten Form. Der Übergang in die ionischen Formen kann somit durch zeitabhängige Integration der Signale verfolgt werden. Im Bereich von 10°C bis 40°C liefert die Auswertung der temperaturabhängigen Linienformen weitere kinetische Parameter (s. u.).

Thermodynamik

Zur exakten kinetischen Auswertung der oben beschriebenen Phänomene benötigt man die Kenntnis der Thermodynamik des vollständigen Gleichgewichtes gemäß (1). Hierzu wird das experimentell bestimmbare Verhältnis K_{ion} der ionischen Formen (Ionenpaare + freie Ionen) zur kovalenten Form als Funktion von Konzentration und Temperatur ermittelt.

⁹⁾ Vgl. entsprechendes Problem bei Tropylium-isothiocyanat^{7,10)}.

¹⁰⁾ M. Feigel, H. Kessler und A. Walter, Chem. Ber., im Druck.

¹¹⁾ M. Feigel und H. Kessler, Tetrahedron **32**, 1575 (1976).

¹²⁾ Wegen der Veränderung der Aktivitätskoeffizienten durch die hohe Eigensalzkonzentration haben wir auf eine quantitative Auswertung dieser Effekte verzichtet.

Es gilt Gleichung (2) und (3).

$$K_{\text{ion}} = \frac{c_{\text{IP}} + c_{\text{FI}}}{c_{\text{cov}}} \quad (2)$$

$$c_{\text{ges}} = c_{\text{cov}} + c_{\text{IP}} + c_{\text{FI}} \quad (3)$$

c_i = Konzentration von i , c_{cov} = kovalente Form, IP = Ionenpaar(e), FI = freie Ionen, $c_{\text{FI}} = c_{\text{R}^+} + c_{\text{NCS}^-}$.

Bei einer gegebenen Temperatur folgt aus der Definition von K_1 und K_2 [Gl. (4) und (5)] die Gleichung (6).

$$K_1 = \frac{\gamma_{\text{IP}} \cdot c_{\text{IP}}}{\gamma_{\text{cov}} \cdot c_{\text{cov}}} \quad (4)$$

γ_i = Aktivitätskoeffizient von i .

$$K_2 = \frac{\gamma_{\pm} \cdot c_{\text{FI}}^2}{\gamma_{\text{IP}} \cdot c_{\text{IP}}} \quad (5)$$

$\gamma_{\pm} = \gamma_{\text{R}^+} \cdot \gamma_{\text{NCS}^-}$.

$$K_{\text{ion}} = \left(\frac{\gamma_{\text{cov}} \cdot K_1 \cdot K_2}{\gamma_{\pm} \cdot c_{\text{cov}}} \right)^{1/2} + \frac{c_{\text{cov}}}{\gamma_{\text{IP}}} K_1 \quad (6)$$

Beiden von uns untersuchten Konzentrationen ($c_{\text{ges}} = 0.015 - 0.22 \text{ mol/l}$) ist die Variation von γ_{\pm} mit der Ionenstärke nicht zu vernachlässigen, während die Aktivitätskoeffizienten für die ungeladenen Teilchen (γ_{cov} und γ_{IP}) mit befriedigender Näherung als konzentrationsunabhängig angesehen werden können¹³⁾.

Setzt man $\gamma_{\text{cov}} = \gamma_{\text{IP}} = 1$, folgt Gleichung (7).

$$K_{\text{ion}} = \left(\frac{K_1 \cdot K_2}{\gamma_{\pm} \cdot c_{\text{cov}}} \right)^{1/2} + K_1 \quad (7)$$

Trägt man nun für jede untersuchte Gesamtkonzentration den experimentell zugänglichen Wert von K_{ion} gegen $(\gamma_{\pm} \cdot c_{\text{cov}})^{-1/2}$ auf, so sollte eine lineare Ausgleichsrechnung den Achsenabschnitt K_1 und die Steigung $(K_1 \cdot K_2)^{1/2}$ liefern.

Während jedoch c_{cov} leicht aus der Gesamtkonzentration und aus K_{ion} berechnet werden kann ($c_{\text{cov}} = c_{\text{ges}} / (1 + K_{\text{ion}})$), ist γ_{\pm} keine einfache Funktion der Meßgrößen K_{ion} und c_{ges} . Da experimentelle Daten über γ_{\pm} für unser System fehlen, benutzten wir zur Abschätzung die komplette *Debye-Hückel*-Näherung, erweitert um einen empirischen Beitrag, der linear von der Ionenstärke der Lösung abhängt¹⁴⁾ [Gl. (8)].

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{-A\sqrt{c_{\text{FI}}}}{1 + Ba_0\sqrt{c_{\text{FI}}}} + bc_{\text{FI}} \quad (8)$$

A und B sind durch die Dielektrizitätskonstante der Lösung und durch die Temperatur festgelegt (s. experimenteller Teil). Für jeden Parametersatz a_0, b (a_0 wird auch als „minimaler Abstand“ zwischen den Ionen interpretiert) können nun K_1 und K_2 berechnet werden,

¹³⁾ Z. B. in J. E. Gordon, *The Organic Chemistry of Electrolyte Solutions*, S. 10ff., Wiley-Interscience 1975.

¹⁴⁾ Siehe S. 37f. in Lit.¹³⁾.

indem man zunächst mit einem beliebigen Wert für γ_{\pm} nach der oben beschriebenen Auswertung der Gleichung (7) für jede Temperatur vorläufige Werte von K_1 und K_2 ermittelt. Daraus folgen wiederum vorläufige Werte für c_{FI} , aus denen mit (8) verbesserte Werte von γ_{\pm} gewonnen werden. Mit deren Hilfe wird das Verfahren bis zur Konvergenz wiederholt¹⁵⁾. Dieses Vorgehen verlangt eine Kenntnis der a_0 - und b -Parameter in Gleichung (8). Eine Variation von a_0 in den Grenzen von 4 bis 40 Å unter der Voraussetzung, daß b nur Werte von -1 bis 5 l/mol annehmen kann¹⁶⁾, führt zu den in Tab. 2 angegebenen Fehlergrenzen. a_0 -Parameter unter 4 Å scheinen für die solvatisierten Ionen unseres Systems physikalisch nicht sinnvoll. Dies wird durch den Befund gestützt, daß das *Debye-Hückel*-Grenzgesetz ($a_0 = 0$ und $b = 0$) in unserem Fall bei tiefen Temperaturen von 0 beträchtlich verschiedene negative K -Werte liefert, während bei hohen Temperaturen K positiv bleibt. Der aus der *Bjerrum*-Theorie¹⁷⁾ folgende Abstandsparameter (minimaler Ionenabstand im Ionenpaar) für Tritylperchlorat in SO_2 beträgt aufgrund von Leitfähigkeitsmessungen 11 Å¹⁸⁾, so daß der Bereich der oben angenommenen a_0 -Werte sicher realistisch ist. Die Meßergebnisse sind gemäß Gleichung (7) für den Temperaturbereich von 240 K bis 309 K

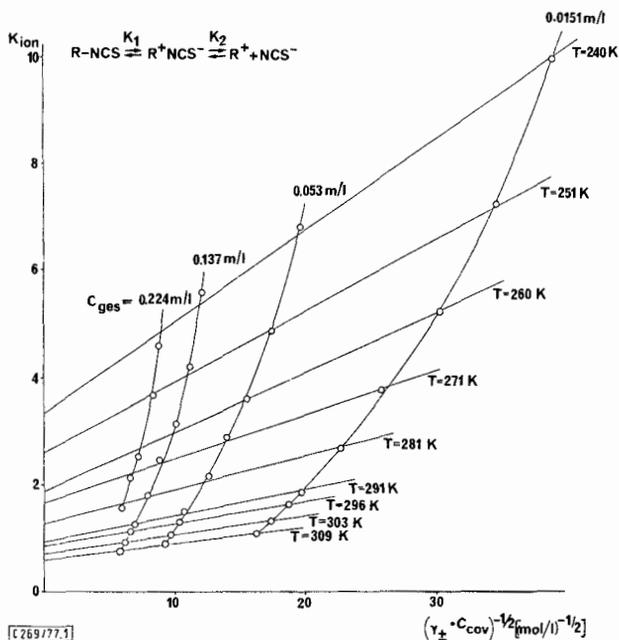


Abb. 1. Auswertung der Konzentrationsabhängigkeit des Gleichgewichtes zwischen Ionen und kovalenter Form gemäß Gl. (7) in $\text{SO}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (4:2:1)

¹⁵⁾ Nach fünf bis sechs Iterationen liegen die Änderungen von γ_{\pm} unter 10^{-5} , sofern $a_0 \geq 4$ Å gesetzt wird.

¹⁶⁾ In den wenigen bisher bekannten Systemen, in denen Werte für b angegeben werden (s. S. 39 f. in Lit.¹³⁾), entsprach das Produkt Ba_0 größenordnungsmäßig b . Stark negative b -Werte sind auszuschließen, da sich dann die Konzentrationsabhängigkeit von γ_{\pm} der Form des *Debye-Hückel*-Grenzgesetzes nähert.

¹⁷⁾ G. Kortüm, Lehrbuch der Elektrochemie, S. 208 ff., Verlag Chemie, Weinheim (Bergstraße) 1966.

¹⁸⁾ N. N. Lichtin, Prog. Phys. Org. Chem. 1, 75 (1963).

in Abb. 1 aufgetragen. Dabei ergaben sich die mittleren Ionenaktivitätskoeffizienten z. B. mit den Parametern $a_0 = 10 \text{ \AA}$ und $b = 0$ aus Gleichung (8) je nach Gesamtkonzentration und Temperatur zu 0.33 bis 0.52.

Die aus den Geraden der Abb. 1 ermittelten Werte für die Ionisations- (K_1) und Dissoziationskonstanten (K_2) wurden nach *van't Hoff* in Abb. 2 aufgetragen und so die thermodynamischen Daten der Tab. 2 bestimmt.

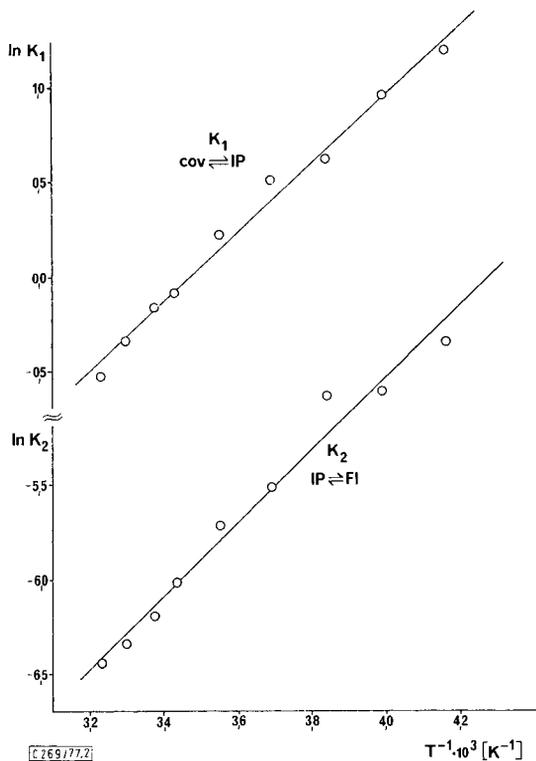


Abb. 2. *van't Hoff*-Auftragung der Ionisations- und Dissoziationsgleichgewichte für 1 in $\text{SO}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (4.2:1)

Tab. 2. Thermodynamische Parameter der Ionisation und Dissoziation von Tris(4-methoxyphenyl)methyl-isothiocyanat (1) in $\text{SO}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (4.2:1). Zur Angabe der Fehlerquellen siehe Text

Ionisation	Dissoziation
$K_{1\ 271} = 1.5 \pm 0.3$	$K_{2\ 271}^{\text{a)}} = 0.004 \pm 0.001$
$\Delta H_1^{\text{b)}} = -3.65 \pm 0.6$	$\Delta H_2^{\text{b)}} = -3.82 \pm 0.3$
$\Delta S_1^{\text{c)}} = -12.7 \pm 2.0$	$\Delta S_2^{\text{c)}} = -25.1 \pm 1.0$

a) In mol/l.

b) In kcal/mol.

c) In Clausius.

Die in Tab. 2 angegebenen Fehlergrenzen resultieren aus der Variation der a_0 - und b -Parameter in weiten Grenzen ($4 \leq a_0 \leq 40$, $-1 \leq b \leq 51/\text{mol}$). Es zeigt sich, daß die Fehler in ΔH^0 und ΔS^0 nur gering von diesen Parametern abhängen, obwohl die γ_{\pm} -Werte beträchtlich schwanken. Zur Illustration der Dissoziationsverhältnisse möge ein Beispiel dienen: Eine 0.015 M Lösung (Abb. 3) ist bei 240 K zu 90% ionisiert, davon liegen 30% der Ionen als Ionenpaare vor, während 70% dissoziiert sind. Bei 309 K sinkt die Gesamtkonzentration aller Ionen auf 50% (davon 45% freie Ionen und 55% Ionenpaare).

Die Betrachtung der thermodynamischen Resultate in Tab. 2 zeigt, daß in den hier untersuchten Lösungen die energetische Stabilität (ΔH^0) von der kovalenten Form über die Ionenpaare zu den freien Ionen zunimmt. Erst die stark negativen Entropien der Ionen ermöglichen es, in dem hier ausgewerteten Temperaturbereich Ionen und kovalente Form in vergleichbaren Mengen nebeneinander zu beobachten. Wenn man die Größe der negativen Entropie als Maß für die Solvensordnung akzeptiert, folgt somit, daß die Solvation der Spezies in der Reihe: kovalente Form < Ionenpaare < freie Ionen zunimmt. Dies ist vor allem eine Folge der zunehmenden Ladungstrennung. Freie Ionen vermögen auch aus räumlichen Gründen mehr Lösungsmittelmoleküle zu binden als Ionenpaare. Ähnliche Erfahrungen bezüglich der Entropie liegen für viele Ionisations-¹⁹⁾ und Dissoziationsgleichgewichte²⁰⁾ vor.

Kinetik

Die Ionisationskinetik der Titelverbindung **1** wurde durch Linienformanalyse der austauschverbreiterten NMR-Spektren im Bereich von 291 K bis 315 K ermittelt²¹⁾. Für die Auswertung bieten sich die aromatischen Protonen an, deren Austausch (AA'BB' \rightleftharpoons CC'DD') mit Hilfe des DNMR 3 Programms²²⁾ simuliert werden kann. Unabhängig davon kann die Linienform der Signale der Methoxygruppen für kovalente Form und ionische Form als Austausch eines ungekoppelten AB-Systems mit klassischen Programmen berechnet werden²³⁾. Ein Beispiel für die entsprechenden Linienformen und deren Simulation ist in Abb. 3 für eine Temperatur wiedergegeben. Der visuelle Vergleich der berechneten und gemessenen Linienformen liefert die Geschwindigkeitskonstanten Pseudo-1. Ordnung für die Hin- und Rückreaktion, die über K_{ion} miteinander verknüpft sind. Erwartungsgemäß ist der k -Wert für die Ionisierung im hier untersuchten Bereich (0.015 mol/l bis 0.14 mol/l) konzentrationsunabhängig; die im vorigen Kapitel beschriebene Konzentrationsabhängigkeit des Gleichgewichtes K_{ion} findet sich also vollständig in der Geschwindigkeit der Rückreaktion wieder. Zur Auswertung nach Eyring wurden die k_1 -Werte der Ionisation herangezogen. Die Barrieren der Ionenpaar-Rekombination ergeben sich dann aus der Thermodynamik des Gleichgewichtes K_1 .

¹⁹⁾ D. J. Raber, J. M. Harris, P. v. R. Schleyer, in M. Szwarc: Ions and Ion Pairs in Organic Reactions, Vol. II, S. 247–374, Wiley, New York 1974.

²⁰⁾ M. Szwarc, in Ions and Ion Pairs in Organic Reactions, Vol. I, S. 1, Wiley, New York 1972.

²¹⁾ Der Temperaturbereich ist durch Sieden der Lösung auch in abgeschlossenen dickwandigen NMR-Röhrchen nach oben begrenzt.

²²⁾ D. A. Kleier und G. Binsch, DNMR 3: A Computer Program for the Calculation of Complex Exchange-Broadened NMR-Spectra, Program 165, Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana University, 1969.

²³⁾ G. Binsch, Topics in Stereochem. 3, 97 (1968).

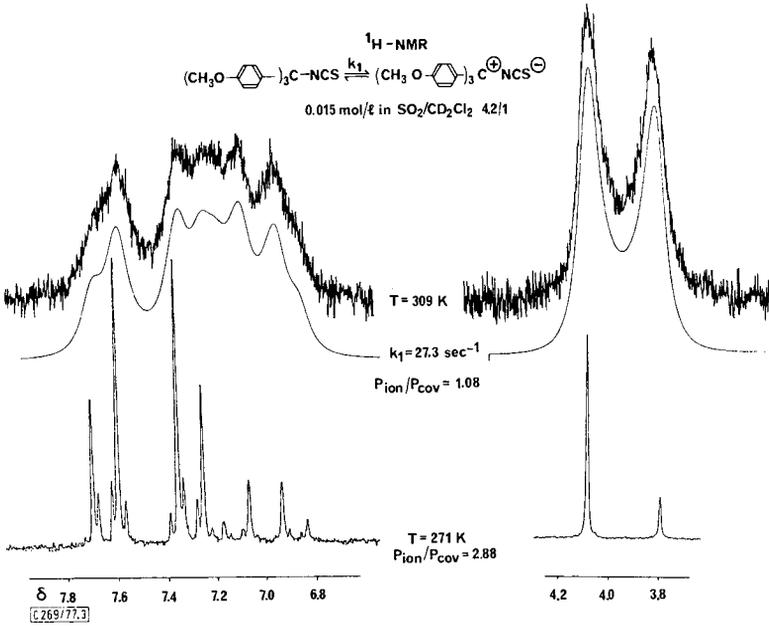


Abb. 3. Beispiele der experimentellen und berechneten Linienformen der ¹H-NMR-Spektren von 1

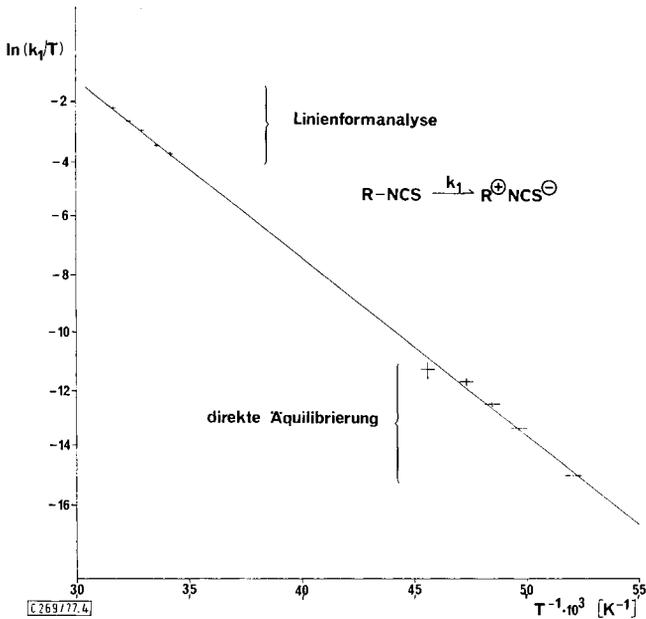


Abb. 4. Eyring-Auftragung der Ionisierung von 1 in SO₂/CD₂Cl₂ (4.2:1)

Findet man eine Koaleszenz von NMR-Signalen für nicht entartete Austauschprozesse, so kann im allgemeinen bei einer ca. 100°C tiefer gelegenen Temperatur die Kinetik im NMR-Spektrometer direkt beobachtet werden, da dann die Halbwertszeit im Bereich um eine Stunde liegt. Das für Äquilibrierungsmessungen notwendige Ungleichgewicht kann in unserem Falle durch die starke Temperaturabhängigkeit von K_{ion} hergestellt werden. Nach dem Abschrecken der Lösung auf Temperaturen um 200 K ($t_{1,2}$ bei 220 K ca. 6 min) wird durch zeitabhängige Integration die Umwandlung der überschüssigen kovalenten Form in Ionen verfolgt. Die Auswertung nach einem relativ komplizierten arithmetischen Ausdruck (s. exp. Teil) liefert die konzentrationsunabhängigen k_1 -Werte. Auch eine näherungsweise Auswertung unter der Annahme entweder einer Rückreaktion nach rein 1. Ordnung²⁴⁾ oder rein 2. Ordnung liefert Werte, die weniger als 2% von der detaillierten Auswertung abweichen. Die Eyring-Auftragung der k_1 aus Equilibrierung und Linienformanalyse (s. Abb. 4) zeigt eine gute Linearität zwischen den Ergebnissen beider Meßmethoden. Der große auswertbare Temperaturbereich bedingt eine hohe Genauigkeit der kinetischen Parameter in Tab. 3.

Tab. 3. Kinetik von Ionisation und Ionenpaar-Rekombination von Tris(4-methoxyphenyl)methylisothiocyanat (I) in $\text{SO}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (4.2: 1)

	Ionisation k_1	Ionenpaar-Rekombination k_{-1}
ΔG_{309}^\ddagger	16.05 ± 0.03 kcal/mol	15.8 ± 0.1 kcal/mol
ΔH^\ddagger	12.5 ± 0.3 kcal/mol	16.15 ± 0.9 kcal/mol
ΔS^\ddagger	-11.5 ± 1.0 Clausius	$+1.2 \pm 3.0$ Clausius

Die Fehler für die Ionisation wurden unter Berücksichtigung der Varianz der Temperatur und der Geschwindigkeitskonstanten ermittelt²⁵⁾. Die Fehler der Rekombinationsbarriere sind größer, da zur Berechnung von k_{-1} die weniger genaue Gleichgewichtskonstante K_1 benötigt wird.

Diskussion

Auf den ersten Blick erscheinen Barrieren von 16 kcal/mol für die Rekombination von Ionenpaaren zur kovalenten Verbindung ungewöhnlich hoch. In den von uns bisher untersuchten Systemen aus stabilen Carbo-Kationen und Halogenid- bzw. Pseudohalogenid-Anionen traten allerdings häufig Barrieren über 10 kcal auf^{1,6,7,10)}. Dabei beobachtet man interessanterweise, daß sowohl bei Tritylchlorid ($\Delta S^\ddagger = -22.9$ Clausius, $\Delta S^0 = -25.2$ Clausius) als auch bei dem hier untersuchten Tris(4-methoxyphenyl)methylisothiocyanat ($\Delta S^\ddagger = -11.5$ Clausius, $\Delta S_1^0 = -12.7$ Clausius) die Entropien von Übergangszustand und Ionenpaar nahezu gleich sind. Die stark negativen Entropien beim Übergang von kovalenten Molekülen zu Ionenpaaren werden in nichtprotischen Medien durch die stärkere Solvatation der geladenen Spezies interpretiert.

²⁴⁾ A. Mannschreck, A. Matheus und G. Rissmann, J. Mol. Spectrosc. **23**, 15 (1967).

²⁵⁾ Das Programm ACTPAR wurde uns freundlicherweise von G. Binsch zur Verfügung gestellt; siehe auch D. Höfner, I. Tamir und G. Binsch, Org. Magn. Reson., im Druck.

Somit sollte der Übergangszustand ähnlich solvatisiert sein wie die Ionenpaare. Frühere Messungen von Aktivierungsvolumina der Ionisierung völlig anderer Systeme liefern das gleiche Resultat²⁶⁾.

Zum Verständnis der Barrieren bei der Ionisierung muß man sich klarmachen, daß zur Ladungstrennung erhebliche Coulomb-Energien überwunden werden müssen. Letztlich liefert erst die Solvataion der entstehenden Ionen(-paare) diese Energie wieder zurück. Der Übergangszustand verlangt zwar nach den hier niedergelegten Ergebnissen die Bindung einer ähnlichen Zahl von Lösungsmittelmolekülen wie das Ionenpaar, jedoch kann man sich gut vorstellen, daß die für die Solvataion ungünstigere Geometrie des Übergangszustandes noch nicht die volle energetische Stabilisierung erlaubt. Wir nehmen an, daß auf diese Weise der enthalpische Teil der Barriere, der immer noch klein gegenüber der Solvationsenthalpie ist, verursacht wird.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Sachbeihilfen. Herrn Prof. Dr. G. Binsch, Universität München, sind wir für die Überlassung seines Rechenprogramms für die Fehlerrechnung dankbar. Alle Rechnungen wurden am Hochschulrechenzentrum der Universität Frankfurt a. M. durchgeführt.

Experimenteller Teil

Tris(4-methoxyphenyl)methyl-isothiocyanat (**1**) wurde gemäß Lit.²⁷⁾ aus Tris(4-methoxyphenyl)methanol und etherischer Rhodanwasserstoffsäure dargestellt und aus Methylenechlorid/Petrolether umkristallisiert (bläorange Kristalle, Schmp. 79–80°C, nicht 135°C wie in Lit.²⁷⁾). Lösungen in SO₂ (Messer Griesheim 99.995%, vor Gebrauch destilliert von Molekularsieb) und CD₂Cl₂ (CEA) wurden bei sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit unter Stickstoff hergestellt.

Die ¹³C- und ¹H-PFT-NMR-Spektren wurden mit einem HX-90 Gerät der Firma Bruker in Verbindung mit dem Nicolet Computer FT-1083 aufgenommen. Die Genauigkeit der chemischen Verschiebung in den ¹³C-Spektren ist durch die Digitalisierung auf ca. 0.05 ppm begrenzt. Die Temperatur wurde mit dem Zusatzgerät B-ST 100/700 (Bruker) geregelt.

Zur ¹H-NMR-Linienformanalyse der AA'BB'/CC'DD'- und A/B-Austauschprozesse wurden die statischen Parameter (chemische Verschiebungen, Kopplungskonstanten, Populationen und Halbwertsbreiten) von Messungen bei tiefer Temperatur ausgehend extrapoliert. Bei 271 K ergaben sich für die Lösung in SO₂/CD₂Cl₂ (4.2:1) die ¹H-NMR-Parameter der Tab. 4.

Tab. 4. ¹H-NMR-Parameter von **1** in SO₂/CD₂Cl₂ (4.2:1) bei 271 K; J in Hz

Form	$\delta_{3,5}$	$\delta_{2,6}$	$J_{2,3}$	$J_{2,5}$	$J_{2,6}$	$J_{3,5}$
ionisch	7.632	7.307	9.1	0.0	2.3	2.5
kovalent	7.111	6.891	9.0	0.2	2.5	2.9

Auf der Basis der extrapolierten Werte wurde im Temperaturbereich unterhalb des Koaleszenzpunktes, in dem jedoch bereits beträchtliche Linienbreiten vorliegen, zur Feinabstimmung der simulierten Spektren Differenzen der chemischen Verschiebungen und der Populationen nochmals angeglichen.

²⁶⁾ K. R. Brower und J. S. Chen, J. Am. Chem. Soc. **87**, 3396 (1965); siehe auch: W. J. le Noble, B. L. Yates und A. W. Scaplehorn, J. Am. Chem. Soc. **89**, 3751 (1967).

²⁷⁾ A. Hantzsch und A. Burawoy, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **63**, 1181 (1930).

Die Fehlergrenzen der Geschwindigkeitskonstanten k_1 wurden bei visuellem Vergleich simulierter Spektren, die bereits deutlich vom experimentellen Spektrum abweichen, markiert. Für die Temperaturmessung (Methanolkapillare²⁸⁾ wurde um 20°C (Linienformanalyse) $\pm 1^\circ\text{C}$ als Fehler angenommen, bei -70°C (direkte Äquilibrierung) $\pm 1.5^\circ\text{C}$. Die Kreuzbalken in Abb. 4 entsprechen diesen Fehlern. In der *Debye-Hückel*-Näherung für γ_{\pm} wurden A und B gemäß (9) berechnet¹⁴⁾. Für die Daten der Tab. 2 wurde die temperaturabhängige DK von reinem SO_2 ²⁹⁾ benutzt. Schätzt man die DK eines Gemisches von $\text{SO}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (4.2:1) ab³⁰⁾, so liegen die Änderungen in ΔH^0 und ΔS^0 weit unterhalb der Fehlergrenzen, die durch Variation von a_0 und b entstehen.

$$A = \frac{1.8246 \cdot 10^6}{(DK \cdot T)^{2,73}} [\text{cm}^{-1} (\text{mol/l})^{-1,2}] \quad B = \frac{5.0289 \cdot 10^9}{(DK \cdot T)^{1,2}} [\text{cm}^{-1} (\text{mol/l})^{-1,2}] \quad (9)$$

Zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten k_1 bzw. k_{-1} aus der zeitlichen Veränderung des Verhältnisses x der Ionen zur kovalenten Verbindung bei der Tieftemperaturäquilibrierung läßt sich für das gesamte Gleichgewichtssystem (1) das integrierte Zeitgesetz (10) ableiten.

$$\ln(a \cdot z^2 + z + b) + \frac{1}{c} \ln\left(\frac{2az + 1 + c}{2az + 1 - c}\right) = -(k_1 + k_{-1})t + A_0 \quad (10)$$

$$a = -(K_1 + 1) \cdot K_2^{-1,2} \quad z = [K_2/4 + (x \cdot c_{\text{ges}})(x + 1)^{-1}]^{1,2}$$

$$b = [c_{\text{ges}} \cdot K_1 + K_2(K_1 - 1)/4] K_2^{-1,2} \quad x = \frac{c_{\text{IP}} + c_{\text{FI}}}{c_{\text{cov}}} \text{ zur Zeit } t$$

$$c = [4(K_1^2 + K_1) \cdot c_{\text{ges}}/K_2 + K_1^2]^{-1,2} \quad A_0 = \text{Achsenabschnitt.}$$

²⁸⁾ A. L. Van Geet, Anal. Chem. **42**, 679 (1970).

²⁹⁾ Für SO_2 ist eine Interpolationsformel für $DK(T)$ in Lit.¹⁸⁾ angegeben.

³⁰⁾ Angaben über die Temperaturabhängigkeit der DK von CH_2Cl_2 aus: S. O. Morgan und H. H. Lovry, J. Chem. Phys. **34**, 2385 (1930).