

NMR-Spektroskopische Untersuchungen zur Kinetik und Thermodynamik reversibler Dissoziationsreaktionen, VII¹⁾

Direkte Beobachtung der Ionisation und Ionenrekombination von Tritylchlorid in SO₂

Martin Feigel und Horst Kessler*

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.,
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt a. M. 50

Eingegangen am 22. Februar 1979

Die Gleichgewichte

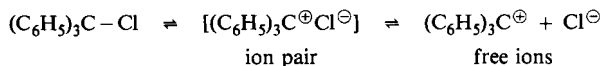


in SO₂ wurden in der partiell deuterierten Verbindung durch NMR-Spektroskopie bei variabler Temperatur analysiert. Die Ionisierung des Tritylchlorids in das Ionenpaar wurde durch Linienformanalyse der ¹H-NMR-Spektren der deuterierten und nichtdeuterierten Verbindung kinetisch untersucht. Die Ursache der relativ hohen Barrieren (ΔG_1^\ddagger ca. 42 kJ/mol, ΔH_1^\ddagger ca. 25 kJ/mol und ΔS_1^\ddagger ca. -90 J/grad · mol) wird diskutiert.

NMR Spectroscopic Studies on Kinetics and Thermodynamics of Reversible Dissoziation Reactions, VII¹⁾

Direct Observation of Ionisation and Ion Recombination of Trityl Chloride in SO₂

The equilibria



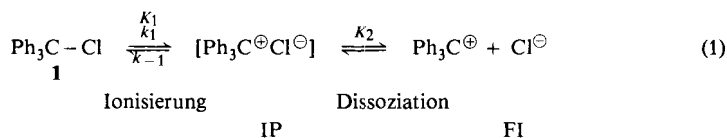
were analyzed in SO₂ by ¹H NMR spectroscopy at variable temperature in the partially deuterated compound. The ionisation of trityl chloride into the ion pair was kinetically studied by total line shape analysis of the ¹H NMR spectra of the deuterated and the nondeuterated compound. The origin of the relatively high barrier ($\Delta G_1^\ddagger \approx 42$ kJ/mol, $\Delta H_1^\ddagger \approx 25$ kJ/mol, $\Delta S_1^\ddagger \approx -90$ J/grad · mol) is discussed.

Einleitung

Die Dissoziation von Tritylchlorid (1) in SO₂ ist das Lehrbuchbeispiel für das Verhalten ionogener Verbindungen in polaren Lösungsmitteln²⁾. Genauer besehen sind die bisherigen Informationen über dieses System jedoch lückenhaft. So gelang es zwar durch Leitfähigkeitsmessungen und spektrophotometrische Untersuchungen, die Gleichgewichtslage von Ionisierung und Dissoziation bei Temperaturen um 273 K zu analysieren^{3,4,5)}, die Kinetik der Reaktionsschritte war jedoch nicht bekannt [Gl. (1)].

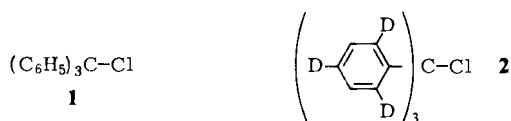
© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1979

0009 – 2940/79/1111 – 3715 \$ 02.50/0



Unsere Arbeiten an Tropylium- und substituierten Tritylverbindungen haben gezeigt, daß durch Linienformanalyse der NMR-Spektren die Geschwindigkeit der Ionisation (k_1) und der Ionenpaar-Rekombination (k_{-1}) erfaßt werden kann^{1,6-9}). Eine Voraussetzung ist allerdings, daß Ionen(paare) und kovalente Verbindungen in den verwendeten Lösungsmitteln in vergleichbaren Anteilen vorliegen¹). Tritylchlorid ist in SO_2 bei 273 K jedoch nur zu etwa 2% ionisiert (0.07 M Lösung). Beim Abkühlen nimmt jedoch der Anteil der Ionen, wie erwartet⁶⁻¹⁰), so weit zu, daß NMR-Messungen möglich werden. Vorläufige Linienformanalysen einer 0.1 M Lösung von in *o*- und *p*-Stellung deuteriertem Tritylchlorid (**2**) ergaben als Rekombinationsbarriere $\Delta G_{-i}^\ddagger = 40 \text{ kJ/mol}^{11)$.

In der vorliegenden Mitteilung werden neben detaillierten konzentrationsabhängigen NMR-Daten für **2** die Simulation und Auswertung der NMR-Spektren der nicht deuterierten Verbindung (**1**) vorgestellt.



NMR-Spektren

Tris(2,4,6-trideuteriophenyl)methylchlorid (**2**)

Zur Spektrenvereinfachung wurden die *ortho*- und *para*-Stellungen des Tritylchlorids durch Deuterium substituiert. Die ^1H -NMR-Spektren zeigen jeweils nur Singulets bei $\delta = 7.38$ (kovalente Verbindung) und 7.92 (Ionen), deren Austausch bei Vernachlässigung der Deuteriumkopplung mit klassischen Programmen (CLATUX¹²⁾) simuliert wird. Die Eyring-Auftragung der Ionisierungsgeschwindigkeitskonstanten k_1 (Kreuze in Abb. 1) zeigt, daß in dem von uns untersuchten Bereich von 0.02 bis 0.1 mol/l für k_1 keine signifikante Konzentrationsabhängigkeit zu beobachten ist. Im Gegensatz dazu ändert sich die beobachtete Rekombinationsgeschwindigkeit pseudoerster Ordnung k_{-1} deutlich mit der Gesamtkonzentration (Abb. 1). Offenbar wird k_{-1} durch die konzentrationsabhängige Lage des Gleichgewichtes K_2 beeinflusst. Erst bei bekanntem Anteil von Ionenpaaren und freien Ionen in **1** wird das konzentrationsunabhängige k_{-1} zugänglich.

Zur Analyse der Thermodynamik des Gleichgewichtssystems (1) läßt sich analog zu dem für Tris(4-methoxytrityl)isothiocyanat beschriebenen Verfahren⁹) die Konzentrationsabhängigkeit des Verhältnisses K_{ion} zwischen der Summe aller Ionen und der kovalenten Form heranziehen. Gemäß (2)¹³⁾ ergibt eine lineare Interpolation der Auftragung von K_{ion} gegen $(\gamma_{\pm} \cdot c_{\text{cov}})^{-0.5}$ als Achsenabschnitt K_1 und als Steigung $(K_1 \cdot K_2)^{0.5}$.

$$K_{\text{ion}} = \left(\frac{K_1 \cdot K_2}{\gamma_{\pm} \cdot c_{\text{cov}}} \right)^{0.5} + K_1 \quad (2)$$

Für Tritylchlorid ist K_{ion} nur bei tiefen Temperaturen direkt meßbar (191–206 K). Zieht man jedoch die durch Leitfähigkeitsmessungen und UV-Spektroskopie erhaltenen Daten von *Lichtin*³⁾ und *Pocker*⁴⁾ hinzu, so ergibt eine *van't-Hoff*-Auftragung von K_1 und K_2 (Abb. 2) die thermodynamischen Parameter ΔH° und ΔS° von Ionisierung und Dissoziation. Damit werden ΔH_{-1}^{\ddagger} und ΔS_{-1}^{\ddagger} in der Tab. 1 berechenbar.

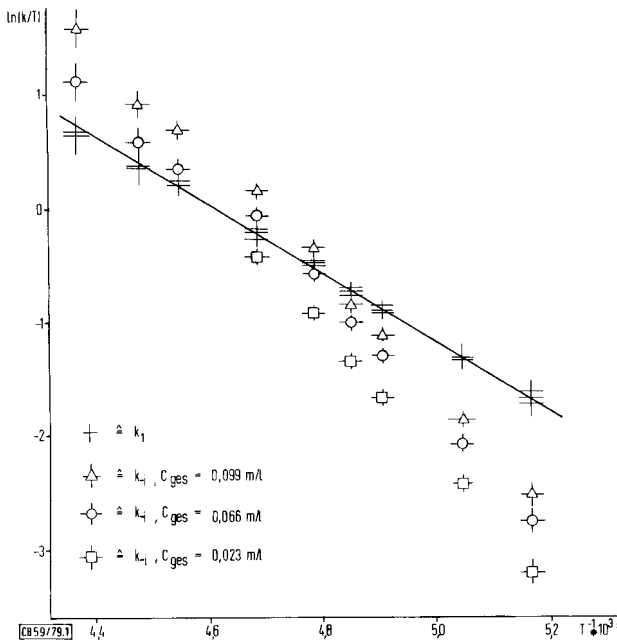


Abb. 1. Eyring-Auftragung der Ionisierungsgeschwindigkeiten k_1 (+) und der Rekombinationsgeschwindigkeit k_{-1} (\triangle , \circ und \square) in Nonadeuteriotritylchlorid (**2**) in SO_2

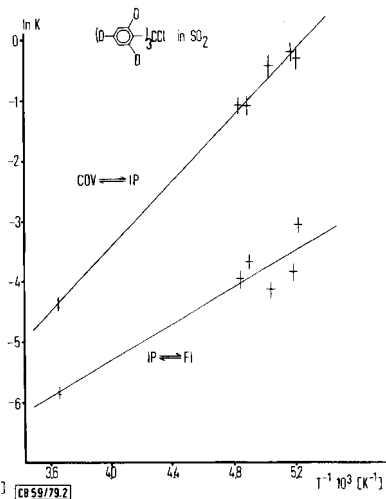


Abb. 2. Gleichgewichtskonstanten für die Ionisierung ($\text{COV} \rightleftharpoons \text{IP}$) und Dissoziation ($\text{IP} \rightleftharpoons \text{FI}$) von **2**

Tab. 1. Kinetik und Thermodynamik der Ionisierung und Dissoziation von **2** in SO_2 ^{a)}

	Kinetik		Thermodynamik
	aus k_1	aus k_{-1}	K_2
$\Delta G_{203}^{\ddagger}$	41.7 ± 0.2	40.4 ± 0.3	$\Delta G^\circ = -6.66 \pm 0.84$
ΔH^{\ddagger}	25.0 ± 1.0	47.2 ± 1.7	$\Delta H^\circ = -12.6 \pm 3.8$
ΔS^{\ddagger}	-82.5 ± 6.5	33.9 ± 8.5	$\Delta S^\circ = -94.6 \pm 16.5$

^{a)} Enthalpiedaten in kJ/mol, Entropiewerte in J/grad · mol. Die thermodynamischen Daten für das Gleichgewicht K_1 ergeben sich aus der Differenz der kinetischen Daten.

Die Genauigkeit der Linienformanalyse des deuterierten Tritylchlorids (**2**) wird durch systematische Fehler beeinträchtigt. Vereinfachend mußte für die Simulation der Spektren als ungekoppelte AB-Systeme angenommen werden, daß die durch Deuteriumkopplung verbreiterten Linien ohne zusätzliche Austauschbreite ideale

Lorenz-Kurven darstellen. Eine weitere Fehlerquelle ergibt sich auch daraus, daß selbst bei 191 K die Spektren nicht völlig „statisch“ sind; die für die Simulation notwendigen Grenzwerte für die Linienbreite ohne Austausch werden dadurch fragwürdig. Zur Überprüfung der Resultate bietet sich die kinetische Analyse des nicht deuterierten Tritylchlorids (1) an.

Tritylchlorid (1)

Die Simulation des Austausches der Ringprotonen (Spinsystem: AA'BB'C \rightleftharpoons DD'EE'F) von 1 erfordert die Kenntnis der Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen von Kation und kovalenter Verbindung. Da in den Tieftemperaturspektren von 1 die Auflösung der Signale infolge noch vorhandener Austauschverbreiterung nicht ausreicht, diese Daten zu ermitteln, wurden die Kopplungskonstanten und erste Näherungswerte für die chemischen Verschiebungen des Trityl-Ions aus einem Spektrum von Tritylhexachloroantimonat (3) durch LAOCN3¹⁴⁾-Analyse gewonnen (Abb. 3). Die Kopplungskonstanten der kovalenten Form können den 270 MHz-Spektren von 1 bei Raumtemperatur entnommen werden, da dann die Verbindung praktisch nicht ionisiert ist (Tab. 3). Ausgehend von Werten in Tab. 3 wurden die chemischen Verschiebungen von 1 bei der Simulation der DNMR-Spektren nachjustiert, während die Kopplungskonstanten ohne Änderung übernommen wurden.

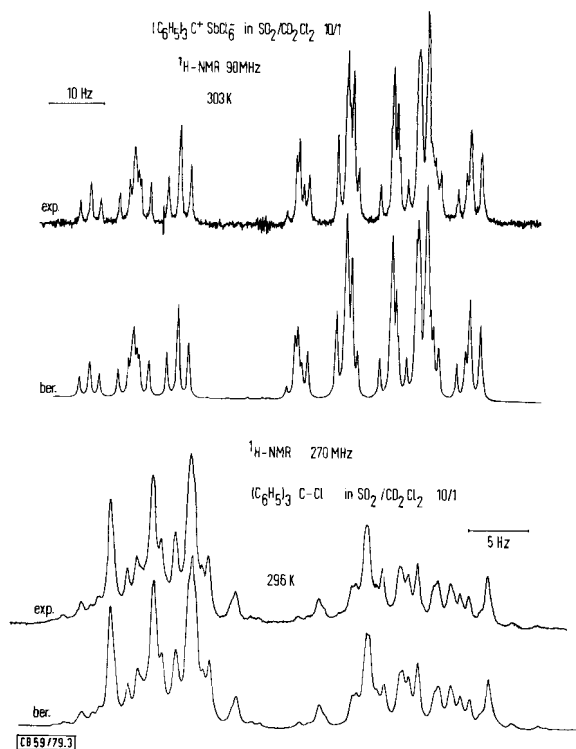


Abb. 3. Simulation der statischen Parameter für die Linienformanalyse. Oben: Modell Tritylhexachloroantimonat, unten: Tritylchlorid bei 23 °C

Nach Festlegen der statischen Parameter lassen sich die ¹H-NMR-Spektren von **1** durch ein erweitertes DNMR3-Programm¹⁵⁾ simulieren (Abb. 4). Die relativen Anteile von Ionen und kovalenter Form wurden zwischen 186 und 207 K durch direkten Spektrvergleich ermittelt. Mit diesen Werten läßt sich auf die Population bei höherer Temperatur extrapolieren. Die Aktivierungsparameter für Ionisation und Rekombination aus Abb. 5 in Tab. 2 entsprechen wie erwartet den Daten für die deuterierte Ver-

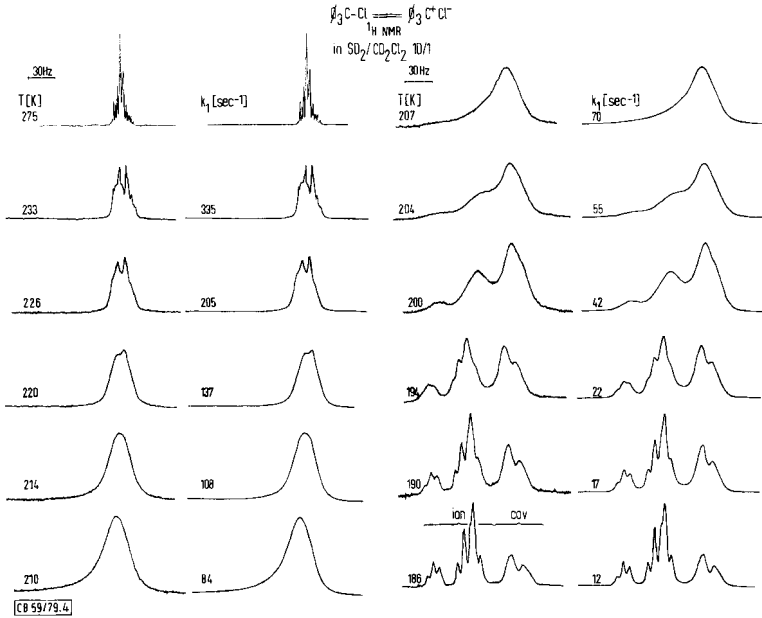


Abb. 4. Experimentelle (links) und berechnete (rechts) ¹H-NMR-Linienformen für Tritylchlorid in SO₂/CD₂Cl₂ (10: 1). Konzentration 0.07 mol/l

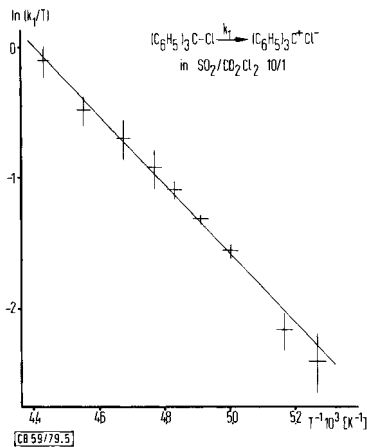


Abb. 5. Eyring-Auswertung der Ionisierung von Tritylchlorid (SO₂/CD₂Cl₂ (10:1))

bindung (2) (Tab. 1). Inwiefern die geringen Abweichungen auf die Änderung des Lösungsmittels ($\text{SO}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (10:1) für 1, SO_2 für 2), auf systematische Fehler der statischen Parameter oder gar auf einen Isotopeneffekt zurückzuführen sind, bleibt unklar.

Tab. 2. Kinetik für Ionisierung (k_1) und Rekombination pseudoerster Ordnung (k_{-i}) für Tritylchlorid (1) in $\text{SO}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (10:1)^{a)}

	k_1	k_{-i}
ΔG_{20}^\ddagger	42.4 ± 0.4	41.7 ± 0.4
ΔH^\ddagger	21.9 ± 2.5	44.0 ± 2.5
ΔS^\ddagger	-101.3 ± 13.0	11.3 ± 13

^{a)} Enthalpiedaten in kJ/mol, Entropiewerte in J/grad · mol.

Diskussion

Mit den negativen Entropien ΔS_1° und ΔS_2° für das Ionisierungs- und Dissoziationsgleichgewicht wird eine zunehmende Ordnung der Solvensmoleküle um die Ionen bei zunehmender Ladungstrennung nahegelegt. Ähnliche Werte sind für viele Ionisierungs- und Dissoziationsgleichgewichte bekannt¹⁶⁾. Die Entropie im Übergangszustand der Ionisierung ist im hier untersuchten System (wie auch bei 4-Methoxytritylisothiocyanat⁹⁾) der Entropie der Ionenpaare vergleichbar. Wertet man die Abnahme der Entropie als Maß für die durch Ionen induzierte Solvensordnung, so folgt, daß im Übergangszustand der Ionisierung bereits eine ähnliche Solvatation zu finden ist wie im Ionenpaar. Der Enthalpieanteil der Barriere kann dann nur aus der nicht optimalen Geometrie der Reaktionspartner folgen.

Die geringe Rekombinationsgeschwindigkeit von Tritylchlorid-Ionenpaaren erscheint im Vergleich zu anderen Meßergebnissen zunächst überraschend. So fanden Dorfman et al.¹⁷⁾ bei Pulsradiolyseexperimenten eine nahezu diffusionskontrollierte Rekombination von *freien* Arylcarbenium-Ionen mit *freien* Chlorid-Anionen in 1,2-Dichlorethan. Genauer besehen schließt diese Beobachtung jedoch beträchtliche Barrieren für die Rekombination *von Ionenpaaren* nicht aus, da die Stabilität der Ionenpaare in diesem Lösungsmittel im Vergleich zu den freien Ionen wesentlich größer sein sollte als in polaren Medien.

Zur Abschätzung der Dissoziationskonstante K_2 von Tritylchlorid in Dichlormethan kann man einmal annehmen, daß diese Verbindung etwas geringer dissoziiert ist als Tritylperchlorat ($K_2 = 2.5 \cdot 10^{-4}$ mol/l¹⁸⁾). Bei einem angenommenen K_2 -Wert von $2 \cdot 10^{-5}$ bis $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l für 1 ergibt sich ein ΔG_2° von 27–29 kJ/mol. Nach den oben erwähnten kinetischen Messungen folgt für $k_{-2} = 8 \cdot 10^{10}$ l/mol · s¹⁷⁾ ein $\Delta G_{-2}^\ddagger = 10.5$ kJ/mol. Die Barriere der Ionenpaar-Rekombination ΔG_{-1}^\ddagger kann daher 37.5 bis 39 kJ/mol betragen, ohne für die kinetische Analyse der Rekombination der freien Ionen bemerkbar zu werden (Abb. 6).

Der Halogen-Austausch zwischen Tritylhalogeniden und zugesetzten Trityl-Kationen läßt sich ebenfalls NMR-spektroskopisch verfolgen. Die Auswertung der Linienverbreiterungen von Tris(*p*-tolyl)methylchlorid in Anwesenheit des entsprechenden Hexachloroantimonats in Methylchlorid liefert die Geschwindigkeit der Ionisation $k_1 = 8.4$ s⁻¹¹⁹⁾. Da die Gleichgewichtskonstante $K_{\text{ion}} = 2.8 \times 10^{-4}$ bei 217 K im gleichen Lö-

sungsmittel durch UV-Messungen zugänglich war, läßt sich eine Rekombinationsbarriere der ionischen Formen von ca. 34 kJ/mol abschätzen. Folglich werden auch in Lösungen mit geringerer Polarität als SO_2 beträchtliche Rekombinationsbarrieren beobachtet. Spezifische Wechselwirkungen zwischen Halogen-Anion und SO_2 etwa in der Form von charge transfer-Komplexen²⁰⁾ tragen vermutlich neben den allgemeinen Polaritätseigenschaften (DK, Dipolmoment) zu der beobachteten Höhe der Barriere bei.

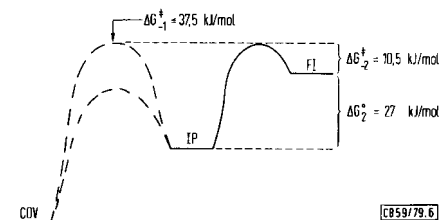


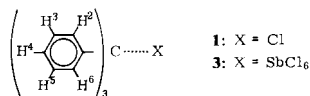
Abb. 6. Abschätzung der Grenzen für die Barriere der Ionenpaar-Rekombination ΔG_{-1}^{\ddagger} aus Daten über das Dissoziationsgleichgewicht für Tritylchlorid in 1,2-Dichlorethan

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Sachbeihilfen. Die Rechnungen wurden am *Hochschulrechenzentrum der Universität Frankfurt a. M.* auf einem UNIVAC 1108 Computer durchgeführt.

Experimenteller Teil

Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit den Spektrometern HX 90 und WH 270 der Firma Bruker im FT-mode aufgenommen. Die Probentemperatur wurde nach *Van Geet*²¹⁾ aus der Frequenzdifferenz der OH- und Methyl-Resonanz einer Methanolkapillare bestimmt. Zur Simulation der D-NMR-Spektren wurden die Parameter chemische Verschiebung, Halbwertsbreiten ohne Austausch, Kopplungskonstanten und relative Population den statischen Tief- bzw. Hochtemperaturspektren entnommen und in den Austauschbereich hinein interpoliert. Die Daten für das Spinsystem der Tritylgruppe sind in Tab. 3 wiedergegeben. Die kinetischen Parameter wurden durch vi-

Tab. 3. ^1H -NMR-Verschiebungen und Kopplungskonstanten von **1** und **3** in $\text{SO}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (10:1)^{a)}



X	T [K]	$J_{2,3}$	$J_{2,4}$	$J_{2,5}$	$J_{2,6}$	$J_{3,4}$	$J_{3,5}$ [Hz]
SbCl ₆	303	7.814	1.271	0.492	1.954	7.445	1.281
Cl	296	8.010	1.167	0.572	2.236	7.405	1.515
		$\delta_{2,6}$ [Hz] ^{b)}		δ_4 [Hz] ^{b)}		$\delta_{3,5}$ [ppm] ^{c)}	
SbCl ₆	303	- 14.679		33.148		7.90	
Cl	296	- 7.203		- 0.055		7.40	

a) Die Fehler betragen ca. 0.03 Hz.

b) Verschiebungen relativ zu Position 3,5 (berechnet auf 90 MHz Meßfrequenz, positives Vorzeichen \triangleq Verschiebung nach tiefem Feld).

c) Verschiebungen relativ zu TMS; die Fehler betragen hier ca. 0.01 ppm, da die nicht gedehnten FT-Spektren eine schlechtere digitale Auflösung haben.

suellen Vergleich berechneter und experimenteller Spektren gewonnen. Dabei ergeben sich die Fehlergrenzen der Geschwindigkeitskonstanten aus berechneten Spektren, die nicht mehr mit der experimentellen Linienform zur Deckung zu bringen sind. Mit den Fehlern von Temperatur, Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten lassen sich statistische Fehler für die thermodynamischen und kinetischen Entropie- und Enthalpiedaten ermitteln (Programm ACTPAR²²). Systematische Fehler werden so nicht erfaßt. Da zentrale Aussagen auf der Interpretation von Enthalpie- und Entropiedaten beruhen, werden in den Tab. 1 und 2 Fehlergrenzen angegeben, die aus dem statistischen Fehler, multipliziert mit einem Faktor zwischen 2 und 3, bestehen. Auf diese Weise werden mögliche systematische Fehler eingeschlossen.

SO₂ (Messer Griesheim 99.995%) wurde vor Gebrauch über einen Trockenturm geleitet, auf einem Molekularsieb (Merck, 3 Å) kondensiert und anschließend direkt in das NMR-Röhrchen destilliert. **1** und **2** wurden vor Gebrauch mehrfach unter N₂ und Feuchtigkeitsausschluß in Petroläther nach Zugabe von etwas Acetylchlorid umkristallisiert. Tris(2,4,6-trideuteriophenyl)methylchlorid wurde ausgehend von Aniliniumchlorid über die Zwischenstufen 2,4,6-Trideuteriobrombenzol²³ und Tris(2,4,6-trideuteriophenyl)methylalkohol²⁴ hergestellt.

Literatur

- 1) VI. Mitteil.: M. Feigel, H. Kessler, D. Leibfritz und A. Walter, J. Am. Chem. Soc. **101**, 1943 (1979).
- 2) Z. B. A. F. Holleman, F. Richter, Lehrbuch der organischen Chemie, S. 460, W. de Gruyter Verlag, Berlin 1961; H. Beyer, Lehrbuch der Organischen Chemie, S. 527, S. Hirzel Verlag, Stuttgart 1973.
- 3) N. N. Lichtin, Prog. Phys. Org. Chem. **1**, 75 (1963).
- 4) Y. Pocker, Proc. Chem. Soc. **1959**, 386.
- 5) Im Gegensatz zu der häufig zu findenden Lehrbuchmeinung ist die Titelverbindung in SO₂ bei mäßig tiefen Temperaturen sehr gering ionisiert und dissoziiert. Vgl. J. D. Roberts und M. C. Caserio, Basic Principles of Organic Chemistry, 2. Aufl., S. 1320, W. A. Benjamin, London 1977.
- 6) M. Feigel, H. Kessler und A. Walter, Chem. Ber. **111**, 2947 (1978).
- 7) H. Kessler, Chimia **27**, 444 (1973).
- 8) H. Kessler und A. Walter, Angew. Chem. **85**, 821 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 773 (1973).
- 9) M. Feigel und H. Kessler, Chem. Ber. **111**, 1659 (1978).
- 10) M. Feigel und H. Kessler, Tetrahedron **32**, 1575 (1976).
- 11) M. Feigel und H. Kessler, Angew. Chem. **89**, 266 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 256 (1977).
- 12) G. Binsch, Topics in Stereochem. **3**, 97 (1968).
- 13) Zur Ableitung der Gl. (2) und zur Auswertung siehe Lit.⁹⁾ Bei der Berechnung von γ_{\pm} wurde als Abstandsparameter a_0 in der Debye-Hückel-Näherung der Bjerrum-Parameter für Tritylchlorid in SO₂ (830 pm)³⁾ benutzt.
- 14) S. M. Castellano, LAOCN3 in „Computer Programs for Chemistry“, Vol. 1, S. 10, Ed. D. F. Detar, Benjamin, New York 1968.
- 15) D. A. Kleier, G. Binsch, DNMR3, Programm 165, Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana University 1969.
- 16) Eine Übersicht findet man z. B. in „Ions and Ion pairs in Organic Reactions“, Vol. I und II, Ed. M. Szwarc, John Wiley, New York 1972/74.
- 17) L. M. Dorfman, R. J. Sujdak und B. Bockrath, Acc. Chem. Res. **9**, 352 (1976).
- 18) W. Y. Lee und I. E. Treolar, J. Phys. Chem. **73**, 2458 (1969).
- 19) H. H. Freedmann, A. E. Young und U. R. Sandel, J. Am. Chem. Soc. **86**, 4722 (1964).
- 20) Siehe z. B. T. C. Waddington, „Liquid Sulphur Dioxide“, Kap. 6, in „Non-Aqueous Solvent Systems“, Ed. T. C. Waddington, Academic Press, New York 1965.
- 21) A. L. Van Geet, Anal. Chem. **40**, 2227 (1968); **42**, 679 (1970).
- 22) Das Programm wurde uns freundlicherweise von Prof. Dr. G. Binsch, Univ. München, zur Verfügung gestellt, dem hierfür gedankt sei.
- 23) A. Streitwieser und H. S. Klein, J. Am. Chem. Soc. **86**, 5170 (1964).
- 24) J. I. Brauman und W. C. Archie, J. Am. Chem. Soc. **92**, 5981 (1970).