

**Eine semiempirische Gleichung zur Beschreibung des
Lösungsmittleinflusses auf Statik und Kinetik
chemischer Reaktionen, Teil II¹:**

Praktische Anwendungen

U. Mayer

Institut für Anorganische Chemie,
Technische Universität Wien, A-1060 Wien, Österreich

(Eingegangen 1. September 1977)

A Semiempirical Equation for the Description of Solvent Effects on the Statics and Kinetics of Chemical Reactions. Part II¹: Practical Applications

Based on the model developed in Part I¹, equilibrium and rate data have been calculated for various chemical reactions in a variety of dipolar aprotic solvents of medium to high dielectric constants. Examples include solubility determinations, complex formation equilibria, ion pair equilibria and a nucleophilic substitution reaction with changes in the standard free energies of reaction or activation between about 3 and 8 kcal/mole. Experimental data were analyzed by the method of multiple linear regression. The physical meaning of the individual constants of the regression equations are discussed. Deviations observed between calculated and experimental free energies in structured solvents like water, methanol, formamide and N-methyl-formamide are indicative of changes in solvent structure associated with the solvation process and can be interpreted in terms of the structure making or breaking properties of the solutes.

1. Einleitung

In Teil I¹ dieser Arbeit wurde gezeigt, daß die Lösungsmittelabhängigkeit chemischer Reaktionen durch eine Gleichung der allgemeinen Form (1)

$$\Delta G^S - \Delta G^R = a(DN^S - DN^R) + b(AN^S - AN^R) + c(\Delta G_{vp}^{oS} - \Delta G_{vp}^{oR}) \quad (1)$$

$$\Delta \Delta G = a \cdot \Delta DN + b \cdot \Delta AN + c \cdot \Delta \Delta G_{vp}^o$$

beschrieben werden kann.

Tabelle 1. Freie Standardverdampfungsenthalpien verschiedener Lösungsmittel, bezogen auf Acetonitril, in kcal/Mol bei 25°C,
 $\Delta G_{vp}^{\circ} (An) = 1,27 \text{ kcal/Mol}$

Lösungsmittel	$\Delta \Delta G_{vp}^{\circ}$	Lösungsmittel	$\Delta \Delta G_{vp}^{\circ}$
Aceton (AC)	-0,56	N-Methylpyrrolidon (NMP)	3,20
Methanol (ME)	-0,20	Nitrobenzol (NB)	3,46
Acetonitril (An)	0,00	Hexamethylphosphorsäure- triamid (HMPA)	4,37
Nitromethan (NM)	0,54	Propandiol-1,2-carbonat (PDC)	4,39
Wasser (W)	0,78	N-Methylformamid (NMF)	4,62
N,N-Dimethylformamid (DMF)	1,87	Formamid (FA)	4,71
N,N-Dimethylacetamid (DMA)	2,31	Tetramethylensulfon (TMS)	5,08 (30°C)
Dimethylsulfoxid (DMSO)	2,96		
Benzonitril (BN)	2,97		

Darin bedeuten ΔG die freien Standardreaktions- bzw. Aktivierungsenthalpien, DN die Donorzahlen, AN die Akzeptorzahlen und ΔG_{vp} die freien Standardverdampfungsenthalpien in einem Lösungsmittel S und einem beliebigen Bezugslösungsmittel R . Die Koeffizienten a bzw. b stehen mit den Akzeptorstärken bzw. Donorstärken der Reaktionsteilnehmer (oder funktioneller Gruppen derselben) relativ zu den Bezugsverbindungen $SbCl_5$ bzw. $(C_2H_5)_3PO$ in Zusammenhang.

Wie bereits früher vorgeschlagen², kann in Gl. (1) die Differenz ΔAN durch die entsprechenden freien Standardtransferenthalpien des Chloridions als Maß für die Akzeptoreigenschaften der Lösungsmittel ersetzt werden. Beide Betrachtungsweisen führen in dipolar aprotonischen Lösungsmitteln mittlerer bis hoher Dielektrizitätskonstante zu ähnlichen Resultaten³, doch ist die Verwendung der Akzeptorzahl aus theoretischen (siehe weiter unten) und praktischen Gründen (Transfergrößen von Ionen sind experimentell nicht direkt bestimmbar, sondern nur mittels extrathermodynamischer Annahmen zugänglich^{4,5}) vorzuziehen.

Vor kurzem haben *Krygowski* und *Fawcett*⁶ ein rein empirisches Modell vorgeschlagen, in dem als Maß für die elektrophilen Eigenschaften der Lösungsmittel der *Dimroth—Reichardtsche* E_T -Parameter verwendet wird. Letzterer steht wohl ursächlich mit den Akzeptoreigenschaften der Lösungsmittel in Zusammenhang, ist aber hinsichtlich der Natur der Modellsubstrat—Lösungsmittel-Wechselwirkung weniger gut definiert als die Akzeptorzahl⁷. Die Verwendung von E_T -Werten erscheint auch wegen variabler dielektrischer Polarisationsbeiträge insbesondere in Lösungsmitteln niedriger DK problematisch.

In der vorliegenden Arbeit soll die praktische Anwendung der Gl. (1) zur Berechnung von Gleichgewichts- und Geschwindigkeitsdaten an Hand verschiedener Beispiele getestet werden. Werte $\Delta \Delta G_{vp}^{\circ}$ sind in Tab. I zusammengestellt, Donor- und Akzeptorzahlen der gebräuchlichsten Lösungsmittel wurden an anderer Stelle publiziert⁸.

2. Auswertung und Resultate

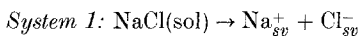
Die Bestimmung der Koeffizienten a , b , c aus einem Satz experimenteller ΔG -Werte erfolgte durch multiple lineare Regression nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ausgehend von Gl. (2).

$$\Delta \Delta G = a \cdot \Delta DN + b \cdot \Delta AN + c \cdot \Delta \Delta G_{vp}^{\circ} + d. \quad (2)$$

Durch die Konstante d wird der Möglichkeit Rechnung getragen, daß eine der Referenzgrößen ΔG^R , DN^R , AN^R , $\Delta G_{vp}^{\circ R}$ mit einem größeren nicht-statistischen Fehler behaftet ist. Die Auffindung eines solchen Fehlers erfolgt dadurch, daß die Regression zunächst *ohne* Ein-

Tabelle 2. *Ergebnisse der Regressionsanalyse; alle Angaben in kcal/Mol bei 25°C*

Mit * bezeichnete Werte wurden aus der für die jeweils übrigen Lösungsmittel gültigen Regressionsgleichung berechnet.



Lösungs- mittel	ΔG_{exp}	ΔG_{ber}				
		1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
<i>FA</i> ¹³	-0,09		-4,70*		-0,02	0,54
<i>NMF</i> ¹³	0,90		-1,49*		1,51	2,02
<i>ME</i> ¹⁴	3,37		-3,65*		2,76	1,85
<i>DMSO</i> ^{12,15}	3,57	3,53	3,14	3,51	3,84	3,81
<i>DMF</i> ¹⁶	6,41	6,44	6,45	6,53	6,63	6,29
<i>DMA</i> ¹⁷	7,02	6,96	7,17	6,98	6,71	6,49
<i>NMP</i> ¹⁸	7,25	7,32	7,56	7,25	6,75	6,81
<i>TMS</i> ¹⁹	10,01	10,37	10,29	10,16	9,92	10,63
<i>PDC</i> ²⁰	10,69	10,67	10,68	10,53	10,30	10,80
<i>An</i> ²¹	11,18**	10,86	10,84	11,17	11,90	11,07

** Berechnet mit einem mittleren *Kolthoff*²¹-Wert $pK_{Lp} = 8,2$; der von *Strehlow*¹⁴ angegebene Wert 8,98 ist sicher zu groß.

1.1.: $\Delta \Delta G = -0,456 \cdot \Delta DN - 0,442 \cdot \Delta AN - 0,323$

$R = 0,997, \sigma = 0,13, p = -0,017, q = 0,995.$

1.2.: $\Delta \Delta G = -0,477 \cdot \Delta DN - 0,540 \cdot \Delta AN - 0,338$

$R = 0,996, \sigma = 0,23, p = -0,030, q = 0,993.$

1.3.: $\Delta \Delta G = -0,457 \cdot \Delta DN - 0,436 \cdot \Delta AN - 0,102 \cdot$

$\Delta \Delta G_{vp} - 0,008$

$R = 0,999, \sigma = 0,08, p = -0,005, q = 0,999.$

1.4.: $\Delta \Delta G = -0,448 \cdot \Delta DN - 0,311 \cdot \Delta AN - 0,305 \cdot$

$\Delta \Delta G_{vp} + 0,724$

$R = 0,993, \sigma = 0,38, p = -0,068, q = 0,987.$

1.5.: $\Delta \Delta G = -0,454 \cdot \Delta DN - 0,310 \cdot \Delta AN - 0,112$

$R = 0,983, \sigma = 0,54, p = -0,177, q = 0,966.$

beziehung des Bezugslösungsmittels durchgeführt wird, wobei der erhaltene *d*-Wert innerhalb der experimentellen Fehlerbreite liegen muß. Trifft dies zu, muß die Regression unter Einbeziehung des Bezugslösungsmittels wiederholt werden, im umgekehrten Fall gibt der *d*-Wert den Fehler des Referenzparameters (z. B. ΔG^R) an. Als Bezugslösungsmittel wurde in Gl. (1) generell Acetonitril gewählt.

Die in Tab. 2 angegebene Größe *R* ist der sogenannte Korrelationskoeffizient, σ die mittlere Abweichung. Je kleiner *R* ist, um so schlechter ist die Korrelation, im Idealfall ist $R = 1$. Trägt man die berechneten Werte $\Delta \Delta G_{\text{ber}}$ gegen die experimentellen Werte $\Delta \Delta G_{\text{exp}}$ auf, so erhält man im Idealfall eine Gerade, die durch den Koordinatenursprung geht und den Anstieg 1 besitzt. In

Tab. 2 bedeuten p bzw. q den Ordinatenabschnitt bzw. den Anstieg der durch die tatsächlich erhaltene Punktmenge hindurchgelegten Ausgleichsgeraden.

Die Verwendung von normalisierten „beta coefficients“ wie sie kürzlich⁶ zur Charakterisierung der relativen prozentuellen Beiträge verschiedener Lösungsmittleigenschaften auf die Änderung der lösungsmittelabhängigen Größe vorgeschlagen wurde, ist sinnlos. Diese Koeffizienten hängen nämlich von Art und Zahl der Lösungsmittel ab, so daß durch Kombination bestimmter Lösungsmittel im Prinzip beliebige Werte zwischen 0 und 100 % erhalten werden können.

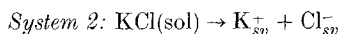
Bei der Auswertung von Löslichkeitsdaten ist besondere Vorsicht geboten, da Gl. (1) nur bei konstanter Zusammensetzung des Bodenkörpers gilt. Viele Alkalimetallsalze, vor allem Lithiumhalogenide und Jodide bilden mit dem Lösungsmittel Solvate⁹⁻¹², weshalb die hier durchgeführten Berechnungen auf Chloride und Bromide eingeschränkt wurden. Zur Ermittlung thermodynamischer Löslichkeitsprodukte wurden die in der Literatur angegebenen Löslichkeiten hinsichtlich Ionenassoziation und Aktivitätskoeffizienten korrigiert. Alle thermodynamische Größen wurden aus dem in Teil I genannten Grund im Molaritätsmaß angegeben. Die Ergebnisse der Regressionsanalyse sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

3. Diskussion

3.1. Löslichkeiten von Alkalimetallsalzen

Vor kurzem wurde gezeigt, daß die freien Standardtransferenthalpien von K^+ , Ag^+ bzw. Cl^- , Br^- und J^- in unstrukturierten Lösungsmitteln mittlerer bis hoher Dielektrizitätskonstante linear von den Donor- bzw. Akzeptorzahlen der Lösungsmittel abhängen²⁵. Daraus muß geschlossen werden, daß die mit der Unterbringung dieser Ionen im Lösungsmittel verbundenen Hohlräume vernachlässigbar klein sind, da andernfalls nach Teil I, Gl. (13) beträchtliche Abweichungen von der Linearität zu erwarten wären. Die einfachste Erklärung ist die Annahme, daß im Lösungsmittel von vornherein Hohlräume existieren, die genügend groß sind um zumindest relativ kleine Ionen aufzunehmen. Die Existenz solcher Hohlräume wurde bereits 1936 von *Eyring* im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen postuliert²⁹. Daß die mit dem Transfer Gas \rightarrow Lösung verbundenen Hohlräume nicht *generell* null sein können geht erstens aus der Tatsache hervor, daß Gase mit kleinem Atom- bzw. Molekülradius, wie He, Ne, H_2 , in zahlreichen aprotischen Lösungsmitteln positive Solvationsenthalpien zeigen³⁰, zweitens läßt sich zeigen, daß die Eigenschaften von Systemen mit (annähernd) idealem

Mischungsverhalten das Vorhandensein einer positiven Hohlraumarbeit erfordern³¹. Eine Deutung sämtlicher Befunde ist durch die Annahme möglich, daß durch hinreichend starke Wechselwirkungen zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel (Donor—Akzeptor-Wechselwirkungen, Ion—Dipol-Wechselwirkungen) eine dichtere Packung der Lösungsmittelmoleküle in der Umgebung des Substrates bewirkt und dadurch der erforderliche Hohlraum geschaffen wird. Diese Hypothese würde auch zwanglos das Vorhandensein einer positiven Hohlraumarbeit bei Systemen mit (annähernd) idealem Mischungsverhalten, wo keine starken spezifischen Wechselwirkungen zwischen den Mischungspartnern vorliegen, erklären.



Lösungs- mittel	ΔG_{exp}	ΔG_{ber}	
		2.1	2.2
<i>FA</i> ²²	0,56		—4,41*
<i>NMF</i> ¹³	1,65		—0,87*
<i>ME</i> ¹⁴	4,35		—4,00*
<i>DMSO</i> ^{15, 23}	4,70	4,77	4,54
<i>DMF</i> ²¹	7,49	7,28	7,33
<i>DMA</i> ¹⁷	7,94	8,04	8,25
<i>PDC</i> ²⁰	9,44	9,67	9,67
<i>An</i> ¹⁴	9,88	9,70	9,66

$$2.1.: \Delta \Delta G = -0,302 \cdot \Delta DN - 0,467 \cdot \Delta AN - 0,186$$

$$R = 0,996, \sigma = 0,16, p = -0,018, q = 0,991.$$

$$2.2.: \Delta \Delta G = -0,312 \cdot \Delta DN - 0,540 \cdot \Delta AN - 0,220$$

$$R = 0,994, \sigma = 0,22, p = -0,032, q = 0,989.$$

System 1: Eine Berechnung der freien Standardlösungsenthalpien von NaCl liefert ohne Berücksichtigung des *c*-Termes (System 1.1.) ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Die Koeffizienten *a* und *b* sind in Einklang mit den Forderungen des Modells negativ, d. h. die Löslichkeit von NaCl nimmt mit zunehmender Donor- und Akzeptorstärke des Lösungsmittels zu. Der Wert $|a| = 0,46$ zeigt, daß das Na^+ -Ion ein stärkerer Akzeptor als das K^+ -Ion ist, für das vor kurzem der Wert $|a| = 0,31$ erhalten wurde²⁵. Der Wert $|b| = 0,46$ ist etwas kleiner als der aus *EMK*-Messungen bestimmte Wert $|b| = 0,54$ ²⁵. Diese Abweichung ist dadurch zu erklären, daß die Regression stets jene Koeffizienten liefert, für die die Abweichung zwischen berechneten und experimentellen Werten ein Minimum ist unabhängig von der tatsächlichen experimentellen

Fehlerbreite. Eine Regression mit einem fixierten Koeffizienten $b = -0,54$ (System 1.2.) liefert gleichfalls gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment mit $a = -0,48$ anstatt $-0,46$ und einer etwas größeren Abweichung $\sigma = 0,23$, die in Hinblick auf die durch Aktivitätskoeffizienten und Ionenassoziation bedingten Unsicherheiten realistisch erscheint. Die ausgezeichneten Werte p und q beweisen, daß auch für $b = -0,54$ die Fehlerverteilung statistisch ist.

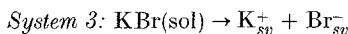
Anwendung der vollen Gl. (2) liefert ohne (System 1.3.) und mit (System 1.4.) Einbeziehung protischer Lösungsmittel *anscheinend* gute Korrelationen mit unterschiedlichen Koeffizienten b und negativen Koeffizienten c . Nach Teil I ist ein negatives Vorzeichen von c physikalisch sinnlos. Wäre nämlich mit dem Transfer der Ionen Na^+ und Cl^- eine Hohlräumarbeit \neq null verbunden, so müßte diese positiv und damit auch der c -Term positiv sein. Diese Resultate zeigen die Gefahr einer rein mechanischen Computerauswertung von Meßergebnissen, die, ohne theoretischen Hintergrund angewendet, häufig „gute“ Korrelationen und Regressionskoeffizienten liefert, die in Wirklichkeit physikalisch sinnlos sind*.

Eine Auswertung *ohne* c -Term liefert bei Einbeziehung der protischen Lösungsmittel (System 1.5.) einen zu kleinen $|b|$ -Wert und extrem große Abweichungen bei NMF und ME , ein Beweis, daß Gl. (2) bei Anwendung auf strukturierte Lösungsmittel versagt. Wie bereits an anderer Stelle ausführlich dargelegt wurde²⁵, ist dies darauf zurückzuführen, daß mit dem Transfer Gas \rightarrow Lösung bei strukturierten Lösungsmitteln Änderungen der Lösungsmittelstruktur verbunden sind, die durch die Parameter DN , AN und ΔG_{vp}° nicht erfaßt werden können. Die Tatsache, daß die nach Gl. 1.2 berechneten freien Standardlösungsenthalpien negativer sind als die experimentell gefundenen Werte ist primär auf die strukturbrechenden Eigenschaften des Chloridions zurückzuführen.

System 2: Für die Löslichkeiten von KCl werden analoge Ergebnisse wie für NaCl erhalten. Die Regression mit $c = \text{null}$ (System 2.1) liefert $b = -0,47$ und $a = -0,30$, eine Regression mit fixiertem Koeffizienten $b = -0,54$ (System 2.2.) gibt gleichfalls gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment mit einer etwas größeren Abweichung σ und einem Wert $a = -0,31$ der exakt mit dem bereits früher aus EMK -Messungen ermittelten Wert übereinstimmt²⁵. Anwendung der

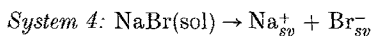
* Nach *Krygowski* und *Fawcett*⁶ sollen die freien Standardtransferenthalpien verschiedener Metallkationen in hohem Maße ($\approx 45-60\%$) von den Akzeptoreigenschaften der Lösungsmittel abhängen. Dieses a priori unplausibel erscheinende Resultat ist teils auf die Verwendung des E_T -Parameters, möglicherweise auch auf die Auswertung fehlerhafter Meßergebnisse zurückzuführen.

vollen Gl. (2) liefert ohne und mit protischen Lösungsmitteln wieder negative Koeffizienten c , die physikalisch sinnlos sind. Die nach Gl. 2.2. berechneten Löslichkeiten in protischen Lösungsmitteln sind aus den schon genannten Gründen erheblich größer als die experimentell gefundenen Werte.



Lösungs- mittel	ΔG_{exp}	ΔG_{ber}
<i>NMF</i> ¹³	0,48	—3,16 *
<i>ME</i> ¹⁴	3,53	—5,74 *
<i>DMSO</i> ¹²	1,81	1,50
<i>DMF</i> ^{21,24}	4,02	4,07
<i>DMA</i> ¹⁷	4,69	4,85
<i>NMP</i> ¹⁸	5,06	5,16
<i>An</i> ¹⁴	7,81	6,56

$$\Delta \Delta G = -0,31 \cdot \Delta DN - 0,48 \cdot \Delta AN - 1,25, \sigma = 0,16.$$



Lösungs- mittel	ΔG_{exp}	ΔG_{ber}
<i>ME</i> ¹⁴	1,89	—6,87 *
<i>DMF</i> ²⁴	1,85	1,67
<i>DMA</i> ¹⁷	2,17	2,24
<i>NMP</i> ¹⁸	2,51	2,63
<i>An</i> ¹⁴	7,10	6,28

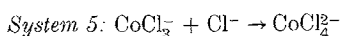
$$\Delta \Delta G = -0,48 \cdot \Delta DN - 0,48 \cdot \Delta AN - 0,82, \sigma = 0,12.$$

System 3 und 4: Die aus den bekannten Koeffizienten $a(\text{K}^+) = -0,31$, $a(\text{Na}^+) = -0,48$ und $b(\text{Br}^-) = -0,48$ ²⁵ berechneten freien Lösungsenthalpien von KBr und NaBr stimmen gut mit den experimentellen Werten überein. Die bei beiden Salzen negativen d -Werte zeigen, daß die in Acetonitril bestimmten Löslichkeiten entweder zu klein sind (zu kurze Äquilibrierungszeiten?) oder die Salze mit dem Lösungsmittel Solvate bilden.

Die hier beobachteten Differenzen zwischen berechneten und experimentellen ΔG -Werten der Alkalimetallsalze in *FA* und *ME* stimmen bemerkenswert gut mit den auf Grund früherer Untersuchungen²⁵ zu erwartenden Abweichungen von etwa 5—7 kcal/Mol überein.

3.2. Komplexbildungsgleichgewichte

System 5: Anwendung von Gl. (2) führt mit und ohne c -Term zu ähnlichen Ergebnissen. Der schwach negative c -Term (System 5.1.) deutet darauf hin, daß wie bei den Alkalihalogeniden die Hohlräumarbeiten null sind oder aber sich für Anfangs- und Endprodukte weitgehend kompensieren. Der Einfluß der Donorzahl ist dadurch bedingt, daß das CoCl_3^- -Ion in Lösung einen tetraedrischen Komplex



Lösungs- mittel ²	ΔG_{exp}	ΔG_{ber}	
		5.1	5.2
<i>W</i>		4,26*	3,62*
<i>HMPA</i>	-0,16	-0,20	-0,08
<i>DMSO</i>	-0,59	-0,44	-0,47
<i>DMF</i>	-1,64	-1,78	-1,83
<i>DMA</i>	-2,05	-2,04	-2,02
<i>An</i>	-3,92	-4,03	-4,13
<i>AC</i>	-4,69	-4,58	-4,69
<i>NM</i>	-6,59	-6,57	-6,42

$$5.1.: \Delta \Delta G_o = 0,246 \cdot \Delta DN + 0,207 \cdot \Delta AN - 0,119 \cdot \Delta \Delta G_{\text{exp}} - 0,115$$

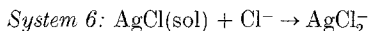
$$R = 0,999, \sigma = 0,08, p = 0,002, q = 0,998.$$

$$5.2.: \Delta \Delta G = 0,228 \cdot \Delta DN + 0,191 \cdot \Delta AN - 0,209$$

$$R = 0,998, \sigma = 0,11, p = 0,004, q = 0,996.$$

$[\text{CoCl}_3 \cdot S]^-$ bildet, der mit zunehmender Donorzahl stabiler wird, so daß der Koeffizient a positiv sein muß. Der Wert 0,23 zeigt, daß das CoCl_3^- -Ion ein wesentlich schwächerer Akzeptor als SbCl_5 ist. Der Koeffizient b ist nach Teil I durch $b = |f_{\text{Cl}^-}| + |f_{\text{CoCl}_3^-}| - |f_{\text{CoCl}_4^{2-}}|$ gegeben, wobei $|f_i|$ die relativen Basizitätsfaktoren der Anionen bedeuten¹. Da ein Chloridion im Tetrachlorokomplex sicher schwächer solvatisiert wird als im freien Zustand, muß b positiv und mit Sicherheit kleiner als 0,54 (= relativer Basizitätsfaktor des freien Chloridions) sein, experimentell wird $b = 0,19$ gefunden. Die positiven Werte a und b bedeuten, daß der Tetrachlorokomplex mit zunehmender Akzeptorstärke und Donorstärke der Lösungsmittel instabiler wird. In Wasser ist der Komplex praktisch vollständig dissoziiert³¹ was mit dem hier berechneten Richtwert $\Delta G_{\text{ber}} = 3,62$ in Einklang steht.

System 6 und 7: Die Auswertung mittels der vollen Gl. (2) liefert wie bei den Alkalihalogeniden schwach negative Koeffizienten c , die keine physikalische Bedeutung haben, eine Regression ohne c -Term gibt gute



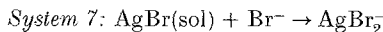
Lösungs- mittel ²⁵	ΔG_{exp}	ΔG_{ber}	
		6.1	6.2
<i>W</i>	6,82	15,12*	15,28*
<i>ME</i>	6,13?	9,05*	9,00*
<i>NM</i>	-0,41	-0,07	-0,09
<i>An</i>	-0,75	-1,03	-1,19
<i>PDC</i>	-1,47	-1,76	-1,50
<i>DMSO</i>	-1,79	-1,54	-1,52
<i>DMF</i>	-2,52	-2,85	-2,94
<i>DMA</i>	-4,06	-4,02	-4,08
<i>NMP</i>	-4,47	-4,23	-4,21
<i>HMPA</i>	-5,89	-5,86	-5,83

$$6.1.: \Delta \Delta G_{\circ}^{\circ} = -0,025 \cdot \Delta DN + 0,455 \cdot \Delta AN - 0,100 \cdot \Delta \Delta G_{\text{vp}} - 0,279$$

$$R = 0,990, \sigma = 0,23, p = -0,037, q = 0,981.$$

$$6.2.: \Delta \Delta G = -0,032 \cdot \Delta DN + 0,462 \cdot \Delta AN - 0,444$$

$$R = 0,988, \sigma = 0,23, p = -0,045, q = 0,976.$$



Lösungs- mittel ²⁵	ΔG_{exp}	ΔG_{ber}	
		7.1	7.2
<i>W</i>	6,82	17,33*	17,42*
<i>ME</i>	5,86?	10,60*	10,54*
<i>NM</i>	0,00	0,37	0,36
<i>An</i>	-0,42	-0,59	-0,72
<i>PDC</i>	-0,95	-1,26	-1,05
<i>DMSO</i>	-1,10	-0,91	-0,90
<i>DMF</i>	-2,22	-2,43	-2,50
<i>DMA</i>	-3,34	-3,69	-3,74
<i>NMP</i>	-4,12	-3,90	-3,88
<i>HMPA</i>	-5,80	-5,56	-5,53

$$7.1.: \Delta \Delta G_{\circ}^{\circ} = -0,018 \cdot \Delta DN + 0,503 \cdot \Delta AN - 0,080 \cdot \Delta \Delta G_{\text{vp}} - 0,173$$

$$R = 0,990, \sigma = 0,26, p = -0,037, q = 0,980.$$

$$7.2.: \Delta \Delta G = -0,024 \cdot \Delta DN + 0,508 \cdot \Delta AN - 0,305$$

$$R = 0,989, \sigma = 0,27, p = -0,041, q = 0,977.$$

Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Der Wert $b = |f_{\text{Cl}^-}| - |f_{\text{AgCl}_2^-}| = 0,46$ (System 6.2.) zeigt, daß die Chloridionen im AgCl_2^- -Komplex nur mehr schwach basische Eigenschaften haben. Noch schwächer basische Eigenschaften sind beim AgBr_2^- -Ion zu erwarten; so daß theoretisch $b \leq 0,48$ sein sollte; experimentell wird $b =$

= 0,51 (System 7.2.) gefunden. Die a -Koeffizienten sind bei beiden Systemen negativ und numerisch klein, was auf eine schwache Wechselwirkung zwischen dem Silberion und den Lösungsmittelmolekülen hindeutet. Es ist bekannt, daß Ag^+ auch Komplexe mit den Koordinationszahlen drei und vier [z. B. AgCl_3^{2-} , $\text{Ag}(\text{An})_4^+$] bildet. Eine Regression ohne a - (und c -) Term liefert eindeutig schlechtere Resultate. Aus den numerisch kleinen a -Werten folgt, daß die Stabilität

System 8: $\text{ChH}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow [\text{ChH}^+\text{Cl}^-]$

Lösungs- mittel ²⁶	ΔG_{exp}	ΔG_{ber}	
		8.1	8.2
<i>DMSO</i>	-2,62	-2,74	-2,76
<i>DMF</i>	-4,61	-4,57	-4,46
<i>PDC</i>	-4,85	-4,68	-5,19
<i>DMA</i>	-5,10	-5,23	-5,21
<i>An</i>	-5,74	-5,43	-5,10
<i>NM</i>	-5,89	-6,16	-6,09

$$8.1.: \Delta \Delta G_s = 0,126 \cdot \Delta DN + 0,371 \cdot \Delta AN + 0,191$$

$$\Delta \Delta G_{\text{exp}} + 0,314$$

$$R = 0,983, \sigma = 0,17, p = 0,031, q = 0,967.$$

$$8.2.: \Delta \Delta G = 0,140 \cdot \Delta DN + 0,382 \cdot \Delta AN + 0,637$$

$$R = 0,955, \sigma = 0,26, p = 0,083, q = 0,911.$$

* *Ch* = Chinuclidin.

der Dihalogenokomplexe im wesentlichen von den Akzeptoreigenschaften der Lösungsmittel bestimmt wird, und zwar nimmt sie entsprechend dem positiven Vorzeichen von b mit zunehmender Akzeptorzahl ab. Bei Wasser und Methanol sind die berechneten Stabilitäten kleiner als die experimentell gefundenen. Dies ist auf die strukturbrechende Wirkung des Chloridions zurückzuführen²⁵, wobei nicht auszuschließen ist, daß die schwach basischen Komplexionen als „structure makers“ fungieren und dadurch den erwarteten Effekt noch verstärken.

Die Kenntnis der obigen Gleichgewichte ist für die Verwendung von Ag/AgX -Elektroden als Referenzelektroden in nichtwäßrigen Lösungsmitteln von Bedeutung.

3.3. Ionenassoziationsgleichgewichte

System 8: Abweichend von den bisherigen Fällen enthält das Chinuclidiniumion bzw. das Hydrochlorid einen großen organischen Rest, der keine starken spezifischen Wechselwirkungen mit den

Lösungsmittelmolekülen eingeht, so daß, wie eingangs festgestellt, für beide Species eine positive Hohlraumarbeit anzunehmen ist. Letztere sollte für das größere und weniger polare Ionenpaar positiver sein als für das Kation, was einen positiven c -Term erwarten läßt. Anwendung der vollen Gl. (2) (System 8.1.) gibt gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment mit $c = 0,19$. Die Regression ohne c -Term (System 8.2.) läßt eine zu große Abweichung bei An und vor allem p, q -Werte erkennen, die eine systematische Abweichung anzeigen.

In den freien Solvationsenthalpien des Chinuclidiniumions und des Hydrochlorids sind naturgemäß noch Beiträge enthalten, die von der Wechselwirkung des Chinuclidinrestes mit den Lösungsmittelmolekülen herrühren und durch Donor- bzw. Akzeptorzahl nicht erfaßt werden können. Glücklicherweise kompensieren sich diese Beiträge weitestgehend, da Struktur und Ladungsverteilung des organischen Restes der beiden Species sehr ähnlich sind.

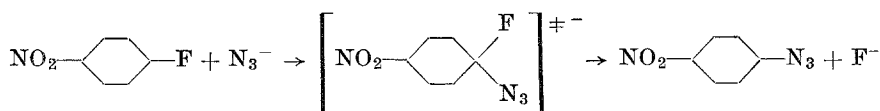
Der Faktor $a = 0,13$ zeigt, daß das NH-Wasserstoffatom ein wesentlich schwächerer Akzeptor als $SbCl_5$, andererseits aber genügend sauer ist, um mit Lösungsmittelmolekülen Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen. Der Faktor $b = 0,37$ zeigt, daß das Chloridion im Ionenpaar wesentlich schwächer solvatisiert wird als im freien Zustand, was teils räumlich bedingt ist, teils auf die durch den Ladungsübergang $Cl^- \rightarrow HN^+$ verringerte Ladungsdichte am Chloridion zurückzuführen ist. Entsprechend dem positiven Vorzeichen der Koeffizienten a und b ist das Ionenpaar umso stärker dissoziiert, je stärker die Donor- und Akzeptoreigenschaften des Lösungsmittels sind.

3.4. Kinetik

Nach *Eyring* besteht zwischen Anfangs- bzw. Endprodukten einer Reaktion und den aktivierten Komplexen ein Gleichgewicht, das formal als chemisches Gleichgewicht behandelt werden kann. Die Anwendung des in Teil I entwickelten Modelles auf solche Gleichgewichte ermöglicht eine Berechnung von freien Standardaktivierungsenthalpien bzw. von Geschwindigkeitskonstanten, die gemäß $\Delta G^\ddagger = -RT \ln(kh/k_B T)$ bzw. $\Delta \Delta G^\ddagger = -RT \ln(k^S/k^R)$ ($k_B =$ Boltzmann-Konstante, $h =$ Plancksches Wirkungsquantum) miteinander in Beziehung stehen.

System 9: Ein Beispiel ist die Substitution von p-Nitrofluorbenzol durch Azidonen, die in zahlreichen Lösungsmitteln untersucht wurde^{5, 27, 28}. Da bei dieser Reaktion die Ladung des Übergangskomplexes stark delocalisiert ist und beide organischen Spezies ähnliche Größe und Struktur besitzen⁵ ist zu erwarten, daß sich sowohl die unbekanntes Substrat—Lösungsmittel-Wechselwirkungsbeiträge zur

System 9:



Lösungs- mittel	1.363 log k_{exp}		1,363 log k_{ber}	
	9.1	9.2	9.2	9.3
<i>W</i> ²⁷	—10,09	—5,07	—16,69*	
<i>ME</i> ⁵	—9,82	—5,07	—12,12*	
<i>FA</i> ⁵	—8,73	—5,07	—11,61*	
<i>NM</i> ⁵	—5,05	—5,14	—5,07	—5,09
<i>An</i> ⁵	—4,50	—4,58	—4,52	—4,61
<i>DMSO</i> ⁵	—4,50	—4,55	—4,66	—4,73
<i>PDC</i> ²⁷	—4,36	—4,28	—4,32	—4,42
<i>BN</i> ²⁸	—3,96		—3,37*	—3,57
<i>NB</i> ²⁸	—3,82		—3,13*	—3,35
<i>DMF</i> ⁵	—3,68	—3,54	—3,54	—3,72
<i>AC</i> ²⁸	—3,14		—2,35*	—2,65
<i>DMA</i> ⁵	—3,00	—2,76	—2,73	—2,99
<i>NMP</i> ⁵	—2,59	—2,65	—2,63	—2,90
<i>HMPA</i> ²⁷	—1,50	—1,69	—1,71	—2,07

$$\begin{aligned} 9.1.: \Delta \Delta G^\ddagger &= -0,006 \cdot \Delta D_N + 0,318 \\ &\cdot \Delta AN - 0,025 \Delta \Delta G_{vp} + 0,080 \\ R &= 0,993, \sigma = 0,12, p = -0,012, q = 0,986. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 9.2.: \Delta \Delta G^\ddagger &= 0,339 \cdot \Delta AN + 0,024 \\ R &= 0,992, \sigma = 0,11, p = -0,014, q = 0,983. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 9.3.: \Delta \Delta G^\ddagger &= 0,305 \cdot \Delta AN + 0,106 \\ R &= 0,946, \sigma = 0,25, p = -0,089, q = 0,896. \end{aligned}$$

freien Solvatationsenthalpie als auch die Hohlraumarbeiten weitestgehend kompensieren. Dies wird durch die Ergebnisse der Regressionsanalyse bestätigt.

Anwendung der vollen Gl. (2) (System 9.1.) liefert ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment mit extrem kleinen Koeffizienten a und c , die offensichtlich keine physikalische Bedeutung haben. Ähnlich gute Übereinstimmung wird erwartungsgemäß mit der reduzierten Gl. (2) (System 9.2.) erhalten, d. h. die Geschwindigkeit der nukleophilen Substitutionsreaktion wird praktisch ausschließlich durch die Solvatation des Azidions, also durch die Akzeptoreigenschaften der Lösungsmittel bestimmt. Der positive Faktor $b = 0,34$ zeigt, daß das Azidion ein schwächerer Donor ist als die Halogenidionen²⁵ und daß die Substitutionsgeschwindigkeit mit zunehmender Akzeptorzahl abnimmt.

Einbeziehung der Lösungsmittel AC , NB und BN (System 9.3.) führt zu einer brauchbaren Korrelation, deren Werte p und q allerdings eine systematische Abweichung anzeigen. In diesen Lösungsmitteln ist das, als Azidionenquelle verwendete Tetraäthylammoniumazid²⁸ assoziiert, so daß experimentell zu *kleine* Geschwindigkeitskonstanten gefunden werden. Die mit abgeschätzten Assoziationskonstanten korrigierten Geschwindigkeitskonstanten stimmen gut mit den nach 9.2. berechneten Werten überein³¹.

Eine Regression unter Einbeziehung protischer Lösungsmittel gibt einen zu niedrigen Wert $b = 0,19$ und starke Abweichungen bei ME , FA und Wasser, was beweist, daß Gl. (2) bei strukturierten Lösungsmitteln versagt. Dies muß im wesentlichen auf die strukturbrechende Wirkung des Azidions zurückgeführt werden, da sich die zu erwartenden Effekte für die Nitroverbindung und den Übergangskomplex (die wahrscheinlich als „structure makers“ fungieren) weitestgehend kompensieren sollten. Die nach 9.2. für die protischen Lösungsmittel berechneten Geschwindigkeitskonstanten sind in Einklang damit kleiner als die experimentell gefundenen Werte.

Eine umfassende, halbquantitative Beschreibung des Lösungsmiteleinflusses auf verschiedene S_N1 - und S_N2 -Reaktionen am Kohlenstoff wird an anderer Stelle gegeben³.

4. Schlußfolgerung

Das in Teil I entwickelte Modell gestattet eine Berechnung der Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten chemischer Reaktionen in dipolar aprotischen Lösungsmitteln mittlerer bis hoher Dielektrizitätskonstante. Im Gegensatz zu rein empirischen Gleichungen kann auf Grund der dem Modell zugrunde liegenden Theorie zwischen mathematisch bedingten und physikalisch sinnvollen Werten der Regressionskoeffizienten unterschieden werden. Die Regressionskoeffizienten a und b in Gl. (1) stellen ein quantitatives Maß für die Akzeptor- bzw. Donorstärken der Reaktionsteilnehmer oder funktioneller Gruppen derselben relativ zu den Bezugsverbindungen $SbCl_5$ bzw. $(C_2H_5)_3PO$ dar.

Das Modell versagt zwangsläufig in stark strukturierten Lösungsmitteln wie Wasser, Methanol, Formamid etc., wo mit der Solvation der Substrate strukturelle Veränderungen des umgebenden Lösungsmittels verbunden sind, die weder durch die Donor- bzw. Akzeptorzahl noch durch einen Hohlraumbildungsterm erfaßt werden können. Die in solchen Lösungsmitteln beobachteten Unterschiede zwischen den experimentell gefundenen und den vorherberechneten

Werten geben Aufschluß über die strukturbrechenden bzw. struktur-erzeugenden Eigenschaften der Reaktionspartner.

Der Autor ist der Ansicht, daß die Verwendung neutraler Bezugsverbindungen wie SbCl_5 bzw. $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}$ der Verwendung ionischer oder stark polarer Sonden [$\Delta G_{\text{tr}}(\text{Cl}^-)$ - bzw. E_T^- - oder Z -Werte] überlegen ist, da letztere Parameter unweigerlich Beiträge von der dielektrischen Polarisierung des Mediums enthalten, die in Lösungsmitteln niedriger DK variieren. Durch die Verwendung der obigen Referenzsubstrate werden die „short range“-Beiträge und dielektrischen Beiträge getrennt erfaßt, so daß das vorliegende Modell ohne weiteres auch auf Lösungsmitteln niedriger DK ausgedehnt werden kann, sobald eine brauchbare Methode zur Erfassung der dielektrischen Polarisierung zur Verfügung steht.

Herrn Professor *A. J. Parker*, Murdoch University, Western Australia, bin ich für die Durchsicht des Manuskriptes zu Dank verpflichtet. Herrn Professor *G. Derflinger*, Institut für Statistik der Wirtschaftsuniversität Wien, danke ich für Kommentare zur Regressionsanalyse.

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich wird für die Unterstützung der Untersuchungen im Rahmen des Projektes 2277 gedankt.

Literatur

- ¹ Teil I: *U. Mayer*, Mh. Chem. **109**, 421 (1978).
- ² *U. Mayer*, Pure Appl. Chem. **41**, 291 (1975).
- ³ *A. J. Parker, U. Mayer, R. Schmid* und *V. Gutmann*, J. Org. Chem., im Druck.
- ⁴ *O. Popovych*, Crit. Rev. Anal. Chem. **1**, 73 (1970).
- ⁵ *A. J. Parker*, Chem. Rev. **69**, 1 (1969).
- ⁶ *T. M. Krygowski* und *W. R. Fawcett*, J. Amer. Chem. Soc. **97**, 2143 (1975).
- ⁷ *U. Mayer, V. Gutmann* und *W. Gerger*, Mh. Chem. **106**, 1235 (1975).
- ⁸ *U. Mayer*, Coord. Chem. Rev. **21**, 159 (1976).
- ⁹ *P. S. Gentile* und *T. A. Shankoff*, J. Inorg. Nucl. Chem. **27**, 2301 (1965).
- ¹⁰ *S. K. Madan*, Inorg. Chem. **6**, 421 (1967).
- ¹¹ *M. Glavas* und *T. Ribar*, Chem. Abstr. **82**, 38089s (1975).
- ¹² *J. Kenttämäa*, Suomen Kemistil. **B 33**, 179 (1960).
- ¹³ *M. L. Berardelli, G. Pistoia* und *A. M. Polcaro*, La Ricerca Scient. **38**, 814 (1968).
- ¹⁴ *T. Pavlopoulos* und *H. Strehlow*, Z. Physik. Chem. [Leipzig] **202**, 474 (1954).
- ¹⁵ *C. A. Melendres*, U.S. Atomic Energy Comm. Report UCRL 16330.
- ¹⁶ *C. M. Criss* und *E. Luksha*, J. Physic. Chem. **72**, 2966 (1968).
- ¹⁷ *G. Pistoia* und *B. Scrosati*, La Ricerca Scient. **37**, 1173 (1967).
- ¹⁸ *P. O. I. Virtanen* und *R. Kerkelä*, Suomen Kemistil. **B 42**, 29 (1969).
- ¹⁹ *B. G. Cox, G. R. Hedwig, A. J. Parker* und *D. W. Watts*, Austral. J. Chem. **27**, 477 (1974).
- ²⁰ *D. R. Cogley, J. N. Butler* und *E. Grunwald*, J. Physic. Chem. **75**, 1477 (1971).
- ²¹ *I. M. Kolthoff* und *M. K. Chantooni*, J. Physic. Chem. **76**, 2024 (1972).
- ²² *T. Pavlopoulos* und *H. Strehlow*, Z. Physik. Chem. [Frankfurt], N. F. **2**, 89 (1954).

- ²³ *W. L. Reynolds* und *H. S. Silesky*, *J. Chem. Eng. Data* **5**, 250 (1960).
²⁴ *G. Pistoia*, *G. Pecci* und *B. Scrosati*, *La Ricerca Scient.* **37**, 1167 (1967).
²⁵ *U. Mayer*, *Mh. Chem.* **108**, 1479 (1977).
²⁶ *U. Mayer*, *V. Gutmann* und *K. Kösters*, *Mh. Chem.* **107**, 845 (1976).
²⁷ *B. G. Cox* und *A. J. Parker*, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 408 (1973).
²⁸ *J. Miller* und *A. J. Parker*, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 117 (1961).
²⁹ *H. Eyring*, *J. Chem. Physics* **4**, 283 (1936).
³⁰ *E. Wilhelm* und *R. Battino*, *Chem. Rev.* **73**, 1 (1973).
³¹ *U. Mayer*, unveröffentlichte Ergebnisse.