

TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER KERNRESONANZSPEKTREN VON
ORGANISCHEN LEWISSÄUREN IN PYRIDIN

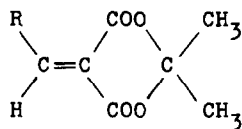
P. Margaretha, J. Leitich und O.E. Polansky

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie
Mülheim/Ruhr

und Institut für Theoretische Chemie der Universität Wien

(Received in Germany 22 September 1969; received in UK for publication 29 September 1969)

Die NMR-Spektren mehrerer elektrisch neutraler organischer Lewissäuren vom Typ I in Pyridin-d₅ zeigen mit abnehmender Temperatur eine Verlagerung des Signals des olefinischen Protons zu höheren Feldstärken.



I

- Ia: R = (CH₃)₂CH-
b: (CH₃)₃C-
c: C₆H₅-
d: p-CH₃O-C₆H₄-
e: p-(CH₃)₂N-C₆H₄-

In Abb. 1 sind die δ -Werte der olefinischen Protonen von Ia - Ie gegen die Temperatur aufgetragen: das so erhaltene Kurvenbild führt zu der Annahme, daß ein Komplex zwischen Lewissäure und Pyridin gebildet wird; bei tiefer Temperatur liegt das Gleichgewicht ganz auf der Seite des Komplexes, während dieser bei höheren Temperaturen vollständig dissoziiert ist; es ist also hier

$$\delta_T = 80^\circ = \delta_{\text{diss}} \quad \text{und} \quad \delta_T = -30^\circ = \delta_{\text{ass}}$$

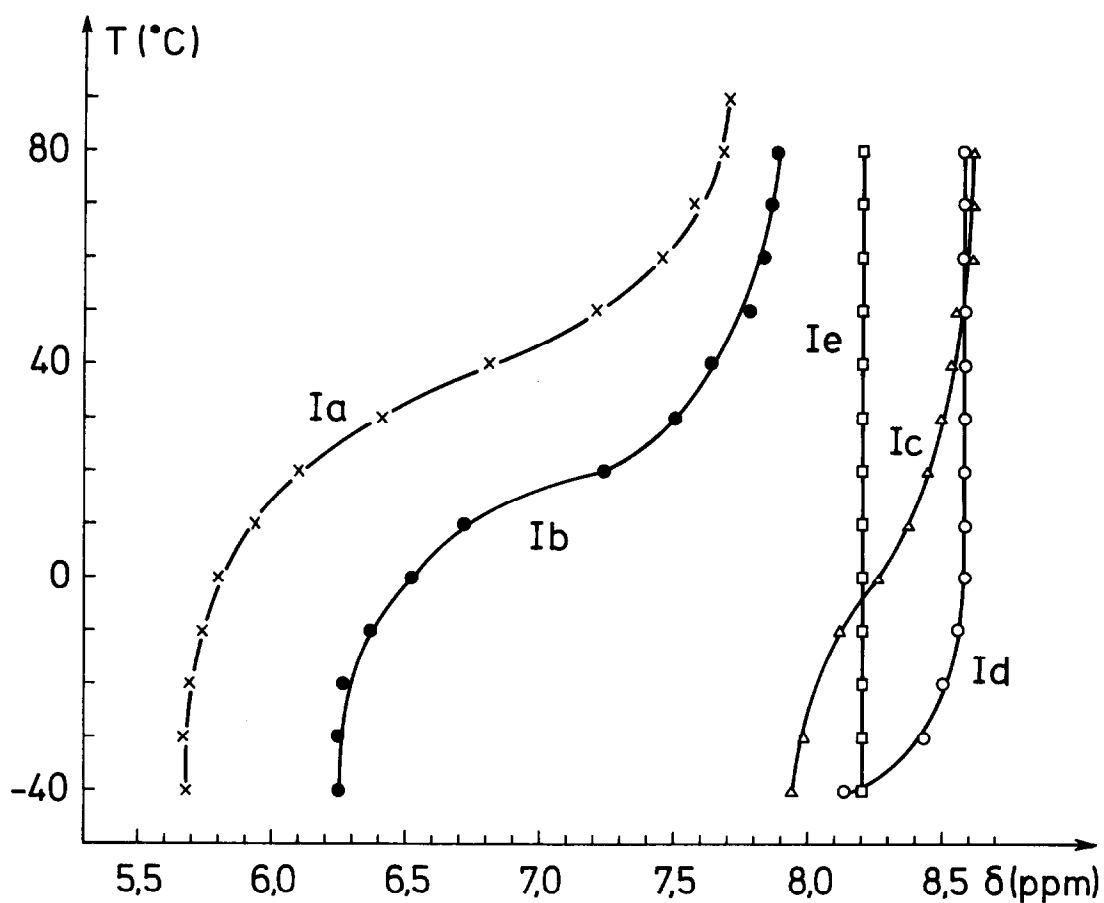
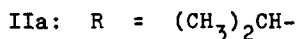
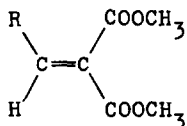


Abbildung 1

Vor einer Auswertung der Meßergebnisse mußte allerdings der Anisotropieeffekt des Lösungsmittels untersucht werden. Es wurden die NMR-Spektren von Verbindungen des Typs II - ebenfalls in $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ - aufgenommen; hier war ja keine Assoziation im Sinne der oben beschriebenen Neutralisation zu erwarten, da die Verbindungen II keine Lewisäureeigenschaften aufweisen; in Tab. 1 sind diese Meßdaten zusammengefaßt.



II

Tabelle 1

	δ des olefinischen Protons (ppm)	
	T = -30°C	T = +80°C
IIa	6,83	6,85
IIb	8,13	7,90

Für aliphatische Reste R ist also der Anisotropieeffekt des Lösungsmittels zu vernachlässigen; bei Ic hingegen muß der δ_{diss} -Wert für jede Temperatur entsprechend kompensiert werden.

Nach Umformung der von ABRAHAM angegebenen Gleichung²

$$K(T) = \frac{\delta_{\text{diss}} - \delta(T)}{\delta(T) - \delta_{\text{ass}}}$$

wurden die Gleichgewichtskonstanten der Komplexbildung für die verschiedenen Temperaturen bestimmt; mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurden daraus die Reaktionsenthalpien und Reaktionsentropien sowie zusätzlich die Größen ΔG_{298} und $T_{(K=1)}$ ermittelt (Tab. 2).

Tabelle 2

	ΔH (kcal/Mol)	ΔS (e.u.)	ΔG_{298} (cal/Mol) *	$T_{(K=1)}$ * (Grad Kelvin)
Ia	-13,5 \pm 0,5	- 43,7 \pm 1	- 460	308,5
Ib	-15,0 \pm 0,5	- 50,7 \pm 1	+ 470	288,5
Ic	-12,0 \pm 0,5	- 43,5 \pm 1	+ 1046	268,5

* berechnet aus den Mittelwerten von ΔH und ΔS

Bei den Verbindungen Id und Ie war eine solche Auswertung nicht möglich; die Assoziation findet bei experimentell nicht mehr zugänglichen Temperaturen statt, was mit der geringeren Säurestärke dieser Verbindungen¹ gegenüber Ic im Einklang steht. Der Unterschied der Reaktionsenthalpien, nicht jedoch der der freien Reaktionsenthalpien, der Verbindungen Ia und Ib entspricht weitgehend dem Unterschied ihrer p_{K_L} -Werte¹; dies ist auf den hier vorliegenden Reaktionsentropieunterschied zurückzuführen, der vermutlich sterischen Ursprungs ist.

Experimenteller Teil: Die Verbindungen I wurden nach den Literaturangaben³ hergestellt. Lösungsmittel C_5D_5N der Firma Merck. Wir danken Fräulein I. Gerlach, im Hause, für die Aufnahme der NMR-Spektren auf dem VARIAN A-60-A Gerät.

Literatur:

- 1) P. Schuster, O.E. Polansky und F. Wessely: Tetrahedron 1966, Suppl. 8, 463
- 2) R.J. Abraham: Molec. Phys. 4, 380 (1961)
- 3) P. Schuster, O.E. Polansky und F. Wessely: Mh. Chem. 95, 53 (1964)