

Empirische Parameter der Lösungsmittelpolarität als lineare „Freie Enthalpie“-Beziehungen

Von Christian Reichardt^[*]

Obwohl der Lösungsmitteleinfluß auf Geschwindigkeit und Gleichgewichtslage chemischer Reaktionen seit dem vorigen Jahrhundert bekannt ist, fehlt es noch an zuverlässigen und exakten Verfahren zur quantitativen Beschreibung und Voraussage solcher Solvenseffekte. Von großem Nutzen sind hierbei empirische Parameter der Lösungsmittelpolarität, die mit dem Prinzip der „linearen Beziehungen zwischen Freien Enthalpien“ (LFE-Beziehungen) abgeleitet werden können. In diesem Aufsatz werden die Möglichkeiten erörtert, Reaktions- und Absorptionsserien aufzustellen, und zwar unter Verwendung solvensabhängiger Standardreaktionen bzw. Standardabsorptionen organischer Verbindungen. – Besonders hervorgehoben sei die Zusammenfassung der 24 wichtigsten empirischen Parameter der Lösungsmittelpolarität sowie die Angabe der $E_T(30)$ -Werte für 151 Lösungsmittel. Neben Beispielen für die Anwendung dieser Werte werden Versuche beschrieben, die LFE-Korrelationen singulärer empirischer Parameter der Lösungsmittelpolarität durch Verwendung von Multiparameter-Gleichungen zu verbessern.

1. Einführung

Wenn ein Chemiker im Laboratorium eine bestimmte chemische Reaktion in flüssiger Phase durchführen möchte, hat er nicht nur die vorgesehenen Reaktionspartner bereitzustellen und ein passendes Reaktionsgefäß sowie eine angemessene Reaktionstemperatur auszuwählen, sondern er muß sich auch mit dem Reaktionsmedium befassen, dessen richtige Wahl von besonderer Bedeutung für das Gelingen der geplanten Umsetzung ist. Der Lösungsmitteleinfluß auf die chemische Reaktivität ist seit mehr als hundert Jahren bekannt^[**]; jeder Chemiker weiß daher sehr gut, daß Lösungsmittel einen beträchtlichen Einfluß auf Reaktionsgeschwindigkeiten und die Lage chemischer Gleichgewichte haben können. Da heutzutage etwa dreihundert Lösungsmittel gebräuchlich sind^[3] (von der unabsehbaren Zahl möglicher Lösungsmittelgemische ganz abgesehen), benötigt ein Chemiker außer Erfahrung und Intuition qualitative Regeln (z. B. „similia similibus solvuntur“) und quantitative Maßzahlen (z. B. Siedepunkt, Dielektrizitätskonstante, Brechungsindex) für diese meist schwierige Wahl.

Eines der wichtigsten Auswahlkriterien ist in diesem Zusammenhang eine Eigenschaft der Lösungsmittel, die allgemein als „Lösungsmittelpolarität“ bezeichnet wird. Der Ausdruck „Polarität eines Lösungsmittels“ wird zwar häufig benutzt, es ist jedoch schwierig, ihn präzis zu definieren, und noch schwieriger, ihn quantitativ zu erfassen. Die Einfachheit elektrostatischer Solvatationsmodelle hat dazu geführt, den Einfluß der Dielektrizitätskonstante (ϵ) und des permanenten Dipolmomentes (μ) gegenüber dem anderer Faktoren hervorzuheben und ihnen als Maßzahlen der Lösungsmittelpolarität eine besondere Rolle zuzuweisen. Tatsächlich beschreibt aber die Dielektrizitätskonstante lediglich die Änderung der elektri-

schen Feldstärke zwischen den Platten eines Kondensators, wenn man diese vom Vakuum in ein Lösungsmittel bringt. In apolaren Lösungsmittelmolekülen wird dabei ein Dipolmoment induziert (Verschiebungspolarisation), und dipolare Moleküle werden ausgerichtet (Orientierungspolarisation). Die Dielektrizitätskonstante beschreibt also die Fähigkeit eines Lösungsmittels, elektrische Ladungen zu trennen und seine Dipole zu orientieren. Die Gesamtheit der intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen des Gelösten und des Lösungsmittels ist aber wesentlich umfassender und komplizierter und schließt neben den unspezifischen Coulomb-, Richt-, Induktions- und Dispersionswechselwirkungen auch spezifische Wasserstoffbrücken-, Elektronenpaardonator (EPD)/Elektronenpaaracceptor (EPA)- und solvophobe Wechselwirkungen ein. Es erscheint daher vom praktischen Standpunkt aus zweckmäßig, unter „Lösungsmittelpolarität“ das globale Solvatationsvermögen eines Lösungsmittels zu verstehen, das seinerseits von der Summe aller jener Moleküleigenschaften bestimmt wird, die für die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem verantwortlich sind. Es leuchtet ein, daß eine so definierte Lösungsmittelpolarität in der Regel nicht durch eine einzige physikalische Maßzahl (ϵ , μ , etc.) quantitativ beschrieben werden kann. Dieser Sachverhalt und die Schwierigkeit, Geschwindigkeiten und Gleichgewichtslagen chemischer Reaktionen in Lösung mit solchen physikalischen Kennzahlen zu berechnen, haben dazu geführt, Maßzahlen der Lösungsmittelpolarität auf rein empirischem Wege zu bestimmen. Man geht dabei aus von wohlbekannten, bequem messbaren und stark solvensabhängigen Prozessen, die als Referenzprozesse in einer möglichst großen Zahl von Lösungsmitteln untersucht werden: Geschwindigkeit oder Gleichgewichtslage einer geschickt ausgewählten Modellreaktion oder die spektrale Absorption eines geeigneten Standardfarbstoffes. Aus den so erhaltenen Geschwindigkeits- oder Gleichgewichtskonstanten oder Absorptionsmaxima lassen sich dann empirische Parameter der Lösungsmittelpolarität ableiten, die in der Regel ein umfassenderes Maß für das globale Solvatationsvermögen der Lösungsmittel sind als einzelne physikalische Kennzahlen (Übersichten siehe^[1, 2, 4–10]). Die ausgewählten Modellprozesse können mit Sonden vergli-

[*] Prof. Dr. C. Reichardt

Fachbereich Chemie der Universität
Lahnberge, D-3550 Marburg

[**] Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen wurde erstmals 1862 von Berthelot und Saint-Gilles bei ihren Untersuchungen über die Veresterung von Essigsäure mit Ethanol beschrieben. Der Lösungsmitteleinfluß auf die Lage des chemischen Gleichgewichts wurde 1896 zusammen mit der Entdeckung der Keto-Enol-Tautomerie von 1,3-Dicarbonylverbindungen gefunden (siehe dazu [1, 2]).

chen werden, mit denen man den Solvenseinfluß im molekulär-mikroskopischen Bereich abtastet.

Diese Art des Vorgehens ist charakteristisch für den experimentell arbeitenden Chemiker, wird aber von Theoretikern eher mit Mißtrauen als mit Wohlwollen bedacht. Bereits seit ihren Anfängen hat sich jedoch die organische Chemie die qualitative, empirische Regel zunutze gemacht, nach der ähnliche Verbindungen ähnlich reagieren und ähnliche Änderungen in der Struktur und dem Reaktionsmedium zu ähnlichen Änderungen in der Reaktivität dieser Verbindungen führen. Da die Anwendung dieser Regel und die Auswahl geeigneter Modellreaktionen natürlich Raum für subjektive Entscheidungen läßt, scheint die etwas spöttisch klingende Bemerkung, die organische Chemie sei keine Wissenschaft, sondern eine Kunst, nicht ganz unbegründet^[11].

Innerhalb der mathematischen Beschreibung und theoretischen Durchdringung empirischer Beobachtungen nimmt das Prinzip der „Linearen Beziehungen zwischen Freien Enthalpien“ (kurz: LFE-Beziehungen) eine hervorragende Stellung ein^[12–14]. Im folgenden soll zunächst gezeigt werden, daß empirische Parameter der Lösungsmittelpolarität als Ergebnis solcher LFE-Beziehungen verstanden werden können. Eine tabellarische Zusammenstellung der wichtigsten bisher bekannten Lösungsmittelparameter sowie ihre Anwendung und Erweiterung in Form von Multiparameter-Gleichungen vervollständigen diese Übersicht. Eine ausführlichere Darstellung wird in einer eben erschienenen Monographie^[2] gegeben.

2. Lineare „Freie Enthalpie“-Beziehungen

Betrachtet man eine Reaktionsserie (d. h. eine Gruppe von Reaktionen, bei denen jeweils ein Reaktionspartner verwendet wird, dessen Molekülstruktur geringfügig in einem Detail verändert ist, oder bei denen das Reaktionsmedium gewechselt wird, während die funktionelle Gruppe – das Reaktionszentrum – unverändert bleibt), so findet man häufig, daß die Geschwindigkeits- oder Gleichgewichtskonstanten k_i der Reaktionsserie A mit den entsprechenden Konstanten der verwandten Reaktionsserie B, bei der die Struktur der Reaktionspartner oder das Medium wie in Serie A verändert wurde, korrelieren. Diese Korrelation ist meist, jedoch nicht notwendigerweise, linear und läßt sich durch Gl. (1) beschreiben,

$$\lg k_i^B = m \cdot \lg k_i^A + c \quad (1)$$

wobei der Index i die gleiche strukturelle oder solvensbedingte Variation innerhalb beider Reaktionsserien symbolisieren soll. Voraussetzung ist jedoch, daß alle übrigen Versuchsbedingungen, wie der zweite Reaktionspartner, Druck, Temperatur, Reaktionsmechanismus, usw., bei der systematischen Variation eines Parameters konstant gehalten werden.

Da der Logarithmus der Gleichgewichtskonstante K einer chemischen Reaktion der Änderung der Freien Reaktionsenthalpie ΔG^0 entsprechend Gl. (2) proportional ist,

$$\lg K = - \frac{\Delta G^0}{2.3 \cdot R \cdot T} \quad (2)$$

und der Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante k nach der Eyringschen Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindig-

keit der Freien Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger proportional ist [Gl. (3)],

$$\lg \left(\frac{k}{R \cdot T / N \cdot h} \right) = - \frac{\Delta G^\ddagger}{2.3 \cdot R \cdot T} \quad (3)$$

beschreibt Gl. (1) tatsächlich eine lineare Beziehung zwischen Freien Enthalpien. Bezieht man innerhalb einer Reaktionsserie die Geschwindigkeits- oder Gleichgewichtskonstanten auf eine Standardreaktion (mit Standardsubstituent oder Standardlösungsmittel; Index o), so geht Gl. (1) in Gl. (4) über:

$$\lg (k_i^B / k_o^B) = m \cdot \lg (k_i^A / k_o^A) \quad (4)$$

Solche LFE-Beziehungen sind in zweierlei Hinsicht nützlich. Zum einen dokumentiert die LFE-Korrelation von experimentellen Daten einer neuen Reaktionsserie mit denen einer bekannten Serie eine mechanistische Ähnlichkeit zwischen beiden Serien, was für die Aufklärung von Reaktionsmechanismen nützlich sein kann^[15]. Zum anderen ermöglichen LFE-Beziehungen die Voraussage von Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten in Abhängigkeit von Änderungen der Reaktandenstruktur oder des Reaktionsmediums.

Betrachtet man eine Reaktion zwischen einem Substrat S und einem Reagens R^[*] in einem Medium M, die über einen aktivierte Komplex zu den Produkten P führt,



so läßt sich durch kleine Änderungen auf dreierlei Weise eine Reaktionsserie etablieren:

(a) *Variation des Substrates S durch Einführung von Substituenten.* Im Falle substituierter Benzolderivate führt dies zur wohlbekannten Hammett-Gleichung (6)^[16],

$$\lg k_X - \lg k_o = \sigma \cdot \rho \quad (6)$$

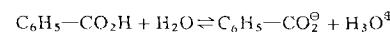
in der k_X die Geschwindigkeits- oder Gleichgewichtskonstante meta- oder para-substituierter aromatischer Substrate, σ die Substituentenkonstante und ρ die Reaktionskonstante sind^[**]. Gl. (6) beschreibt den Einfluß von meta- und para-Substituenten auf Geschwindigkeiten und Gleichgewichte von Reaktionen in der Seitenkette von Benzolderivaten. Eine typische Hammett-Korrelation ist in Abbildung 1 dargestellt^[17].

Wie zu erwarten und durch das negative Vorzeichen von ρ dokumentiert, verringern elektronenanziehende Substituenten die Geschwindigkeit der S_N2-Alkylierung des Pyridinolopnolats vom Typ (1), während elektronenabgebende Substituenten die Geschwindigkeit erhöhen.

b) *Variation des Reagens R.* Als Beispiel hierfür läßt sich die Katalyse-Beziehung von Brønsted und Pedersen anführen, nach der die Effektivität eines Katalysators bei einer allgemein säure- oder basekatalysierten Reaktion seiner Säure- bzw.

[*] Die Bezeichnung des einen Reaktanden als *Substrat* und des anderen als *Reagens* ist nicht ganz willkürlich. Im allgemeinen wird innerhalb einer Reaktionsserie das Substrat strukturell variiert, während das Reagens das gleiche bleibt. Ein Katalysator wird immer als Reagens betrachtet.

[**] $\rho = 1$ gilt für die Standard-Gleichgewichtsreaktion



in Wasser bei 25°C.

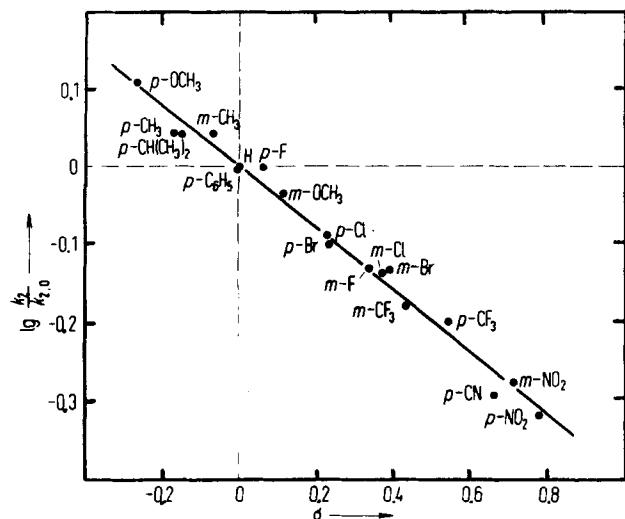
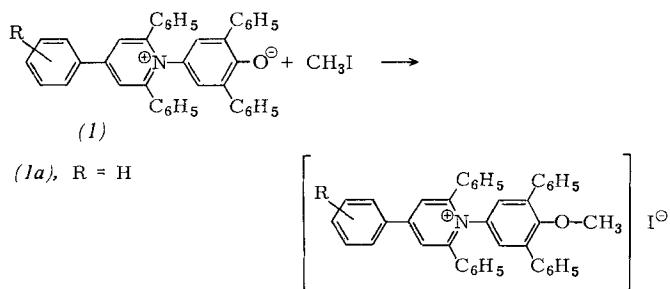


Abb. 1. Hammett-Korrelation der Substituentenkonstanten σ mit den Logarithmen der relativen Geschwindigkeitskonstanten $lg(k_2/k_{20})$ der S_N2 -Alkylierung substituierter Pyridiniophenolate vom Typ (1) mit Methyliodid in Chloroform bei 25°C [17]: $lg(k_2/k_{20}) = -0.40 \cdot \sigma$ (Zahl der Wertepaare $n = 18$; Korrelationskoeffizient $r = -0.993$).

Basenstärke proportional ist^[18]. Dieser bereits 1924 formulierte quantitative Zusammenhang war das erste Beispiel einer LFE-Beziehung^[11–14].

c) Variation des Mediums M. Schließlich führt die Variation des Reaktionsmediums bei Konstanzhaltung aller anderen Reaktionsbedingungen zu den gewünschten empirischen Parametern der Lösungsmittelpolarität – vorausgesetzt, die ausgewählte Standardreaktion, deren Geschwindigkeit oder Gleichgewichtslage in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt wird, ist ausreichend lösungsmittelabhängig. Betrachtet man die Lösungsmittelmoleküle der Solvathülle, die Substrat und Reagens umgibt, als locker gebundene Substituenten, so wird die Analogie zwischen der Modifizierung der chemischen Reaktivität des Substrates durch Einführung von Substituenten und durch Wechsel des Reaktionsmediums besonders augenfällig. Während Substituenten die chemische Reaktivität eines Substrates nur diskontinuierlich ändern können, ermöglicht der Wechsel des Mediums (insbesondere bei Verwendung von Lösungsmittelgemischen) praktisch eine kontinuierliche Beeinflussung der Substratreakтивität^[19].

Faßt man den Begriff der „chemischen Reaktion“ und den des „Reagens“ weiter, so läßt sich auch die „Reaktion“ eines Photons $h \cdot v$ mit einem Substrat S, gelöst im Medium M, analog zu Gl. (5) formulieren:



LFE-Beziehungen können daher nicht nur in Form von Beziehungen zwischen Geschwindigkeits- oder Gleichgewichtskonstanten abgeleitet werden, sondern auch durch spektroskopische Untersuchungen von Mitgliedern einer Reaktionsreihe in verschiedenen Spektralbereichen (UV/VIS^[20], IR^[20], NMR^[21], etc.). Ausgehend von Gl. (7) läßt sich eine Reaktionsreihe (oder besser: Absorptionsreihe) auf zweierlei Weise etablieren:

a) Variation des Substrates S durch Einführung von Substituenten. Dieses Vorgehen führt zu einer spektroskopischen Hammett-Gleichung, die für die spektrale Anregung substituierter Farbstoffe im UV/VIS-Bereich nach einem Vorschlag von Kosower, Wallenfels und Hoffmann am zweckmäßigsten wie folgt formuliert wird^[22]:

$$\frac{E_{T,R} - E_{T,0}}{2.3 \cdot R \cdot T} = \sigma \cdot \rho_A \quad (8)$$

$E_{T,R}$ und $E_{T,0}$ sind die Anregungsenergien (Dimension kcal/mol oder kJ/mol) der durch R substituierten bzw. der Referenzverbindung (meist R = H), R ist die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, σ die übliche Hammettsche Substituentenkonstante und ρ_A die Absorptionskonstante^[22, 23]. Die Differenz der Anregungsenergien wird durch $2.3 \cdot R \cdot T$ dividiert, um sie größerenordnungsmäßig den Hammettschen Substituentenkonstanten anzugeleichen, die primär aus Gleichgewichts- oder Geschwindigkeitskonstanten ermittelt wurden. Außerdem ist ρ_A dann ebenso wie die Reaktionskonstante ρ [Gl. (6)] eine dimensionslose Zahl. Die Absorptionskonstante ρ_A ist ein Maß für die Suszeptibilität, mit der die Absorptionsbandenlage eines Farbstoffes auf den Wechsel des Substituenten R reagiert. Ein typisches Beispiel einer solchen UV/VIS-spektroskopischen Hammett-Korrelation ist in Abbildung 2 dargestellt^[23] (weitere Beispiele siehe [20, 22, 24, 25]).

Elektronenanziehende Substituenten bewirken entsprechend dem negativen Vorzeichen der Absorptionskonstante ρ_A bei den Pyridiniophenolaten vom Typ (1) eine bathochromen Verschiebung der Absorptionsbande.

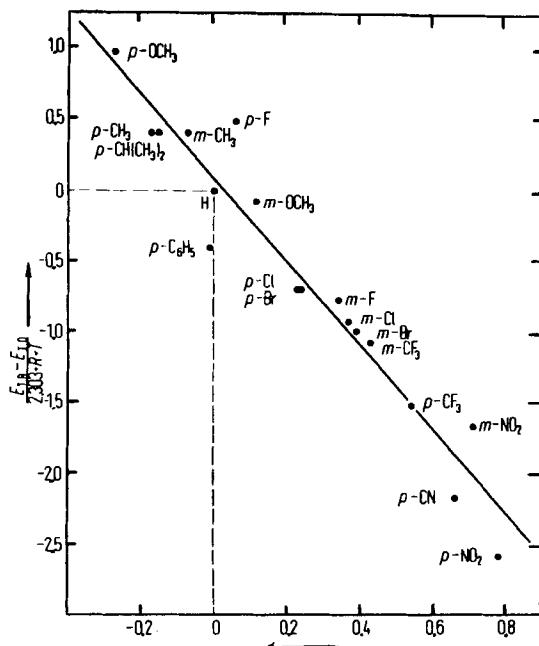


Abb. 2. Hammett-Korrelation der Substituentenkonstanten σ mit den modifizierten Anregungsenergien $(E_{T,R} - E_{T,0})/2.3 \cdot R \cdot T$ der längstwellige $\pi-\pi^*$ -Absorptionsbande substituierter Pyridiniophenolate vom Typ (1) in Methanol bei 25°C [23]: $(E_{T,R} - E_{T,0})/2.3 \cdot R \cdot T = -2.97 \cdot \sigma + 0.08$ ($n = 18$; $r = -0.962$).

me Verschiebung der längstwelligen $\pi-\pi^*$ -Bande (die als intramolekulare Charge-transfer-Bande angesehen werden kann^[*]), während elektronenabgebende Substituenten zu einer hypsochromen Verschiebung führen. Ein Wert von $\rho_A < 0$ sollte immer dann erhalten werden, wenn im Elektronengrundzustand am Absorptionszentrum^[**] eine geringere π -Elektronendichte vorliegt als im ersten Anregungszustand^[23].

Eine Reaktionsserie kann bei Konstanthaltung des Substrates S in Gl. (7) auch durch Einführung von Substituenten in ein Lösungsmittel M erzeugt werden, etwa durch Variation von R in der homologen Reihe aliphatischer Alkohole R—OH, die mit dem Substrat in Wechselwirkung stehen (z. B. über H-Brücken). Ein Beispiel hierfür findet man in^[23].

b) *Variation des Mediums M.* Ist die Absorptionsbande eines Standardsubstrates S ausreichend solvatochrom (d. h. ist ihre Lage vom Solvens abhängig), so ermöglicht die systematische Variation des Lösungsmittels die Einführung empirischer Parameter der Lösungsmittelpolarität auf spektroskopischem Wege. Das UV/VIS-Absorptionsspektrum eines derartigen negativ solvatochromen Standardfarbstoffes ist in Abbildung 3 wiedergegeben^[27–29]. Das längstwellige Absorptionsmaximum des Pyridinophenolats (*1a*) wird beim Lösungsmittelwechsel Diphenylether → Wasser um 357 nm hypsochrom verschoben, was einer Änderung der Elektronenanregungsenergie von 28 kcal/mol (117 kJ/mol) entspricht. Die nach Gl. (9) berechneten Anregungsenergien E_T können entweder direkt als empirische Parameter der Lösungsmittelpolarität

$$E_T [\text{kcal/mol}] = h \cdot c \cdot \tau \cdot N = 2.859 \cdot 10^{-3} \cdot \tau [\text{cm}^{-1}] \quad (9)^{[***]}$$

dienen oder in Form eines nach Gl. (10) definierten relativen Maßes der Lösungsmittelpolarität *RPM* (für „Relatives Polaritätsmaß“) verwendet werden, wie es von Dähne et al.^[30] vorgeschlagen wurde.

$$\text{RPM} = \frac{E_T(n\text{-Hexan}) - E_T}{E_T(n\text{-Hexan})} \quad (10)$$

Die Verwendung der dimensionslosen *RPM*-Werte von Gl. (10) hat u. a. den Vorteil, daß spektroskopische Polaritätsparameter, die mit verschiedenen solvatochromen Standardsubstraten ermittelt wurden, besser miteinander verglichen werden können. Unabhängig von der Art der Indikation der Lösungsmittelpolarität ist der *RPM*-Wert von *n*-Hexan (als am wenigsten polaren Lösungsmittel) immer gleich Null. Positiv solvatochrome Standardfarbstoffe ergeben positive *RPM*-Werte, negativ solvatochrome Farbstoffe negative *RPM*-Werte; für Korrelationsanalysen genügt jedoch die Verwendung absoluter $|RPM|$ -Werte. Die Wahl einer *n*-Hexanolösung anstatt der Gasphase als Referenzzustand innerhalb einer Reaktionsserie

[*] Mit der Elektronenanregung in die längstwellige Absorptionsbande der Pyridinophenolate vom Typ (*1*) ist eine Abnahme des permanenten Dipolmoments um ca. $30 \cdot 10^{-30}$ Cm (ca. 9 D) verbunden, was einer intramolekularen Ladungsüberführung von der Phenolat- zur Pyridiniumgruppierung entspricht [26].

[**] Unter „Absorptionszentrum“ soll dasjenige Atom des Molekülerüstes verstanden werden, an dem die durch den Substituenten R verursachte Störung in das π -Elektronensystem des Farbstoffs eingekoppelt wird.

[***] Die Dimension [kcal/mol] für E_T wurde gewählt, um einen direkten Vergleich mit Freien Reaktionsenthalpien und Freien Aktivierungsenthalpien zu ermöglichen. Da E_T -Werte bereits breite Anwendung in der Literatur gefunden haben, wurde in dieser Arbeit von einer Umrechnung in [kJ/mol] abgesehen, um Konfusionen zu vermeiden. Im SI-System gilt statt Gl. (9):

$$E_T [\text{kJ/mol}] = 1.196 \cdot 10^{-2} \cdot \tau [\text{cm}^{-1}]$$

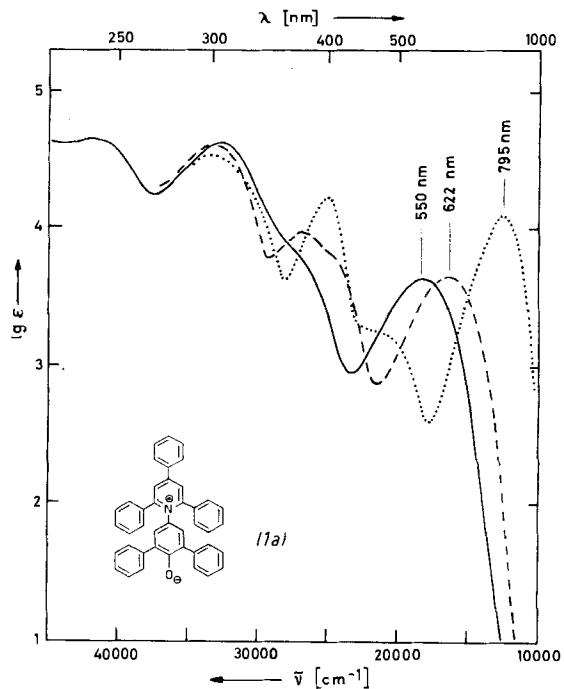


Abb. 3. UV/VIS-Absorptionsspektrum von 2,6-Diphenyl-4-(2,4,6-triphenyl-1-pyridinophenolat) (*1a*) in Ethanol (—), Acetonitril (-----) und 1,4-Dioxan (···) bei 25°C [27, 28].

hat experimentelle Gründe: Wegen der geringen Flüchtigkeit solvatochromer Farbstoffe ist in der Regel die Aufnahme ihrer Absorptionsspektren in der Gasphase nicht möglich. Die relative Polaritätsfunktion *RPM* ist nicht nur auf solvensbedingte Bandenverschiebungen im UV/VIS-Absorptionsbereich anwendbar, sondern läßt sich auch auf andere Wellenlängenbereiche (IR, NMR, ESR) übertragen.

Wenn Substituenten- oder Solvenzeffekte, wie vorstehend geschildert, mit Hilfe von Modellprozessen gedeutet werden, die gleiche oder ähnliche Effekte aufweisen, so sind die thermodynamischen Größen, die miteinander verglichen werden, in der Regel Freie Enthalpien. Die dabei erhaltenen empirischen, meist linearen LFE-Beziehungen folgen jedoch nicht aus den Gesetzen der formalen Thermodynamik und werden daher auch als „extrathermodynamische Beziehungen“ bezeichnet^[19]. Diese Beziehungen werden durch Kombination molekular-mikroskopischer, detaillierter Modellreaktionen mit den formalen Größen der Thermodynamik erhalten und besitzen deshalb auch nicht die strenge makroskopischer thermodynamischer Gesetze. Da LFE-Beziehungen nicht nur auf Korrelationen zwischen thermodynamischen Größen beschränkt sind, sondern auch andere physikalisch-chemische Eigenschaften einschließen können (z. B. optische Anregungsenergien), wird ihre Anwendung oft auch allgemeiner als „Korrelationsanalyse“ bezeichnet^[13, 14].

3. Empirische Parameter der Lösungsmittelpolarität

Tabelle 1 enthält eine Auswahl empirischer Parameter der Lösungsmittelpolarität, die durch Bestimmung solvensabhängiger Gleichgewichtskonstanten, Geschwindigkeitskonstanten oder Absorptionsmaxima (im UV/VIS-, IR-, NMR- oder ESR-Bereich) innerhalb einer Reaktionsserie, in der nur das Lösungsmittel systematisch variiert wurde, ermittelt wurden. Eine

Tabelle 1. Empirische Parameter der Lösungsmittelpolarität.

Symbol (Name)	Gemessene physikalische Größe	Lösungsmittelabhängiger Standardprozeß	<i>n</i> [a]	Lit.
<i>Aus Gleichgewichtsmessungen</i>				
<i>L</i> (Desmotropie Konstante)	Gleichgewichts- konstante	Keto-Enol-Tautomeriegleichgewicht von Acetessigsäure-ethylester bei ca. 20°C	13	[31]
$-\Delta G_{\text{KII}_3}^{\circ}$	Freie Reaktions- enthalpie im Standardzustand	Konformationsgleichgewicht zwischen <i>cis</i> - und <i>trans</i> -2-Isopropyl-5-methoxy-1,3-dioxan bei 25°C	17	[32]
$-\Delta G^{\circ}$	Freie Reaktions- enthalpie im Standardzustand	NH/OH-Tautomeriegleichgewicht von Schiff- Basen des Pyridoxal-5'-phosphats bei 25°C	8	[33]
<i>DN</i> (Donorzahl)	Reaktions- enthalpie $-\Delta H_{\text{EPD-SbCl}_5}$	1:1-Adduktbildung zwischen Antimon(V)-chlorid als Standard-EPA und EPD-Lösungsmitteln in 1,2-Dichlorehthan bei 25°C	40	[10, 34]
<i>Aus Messungen von Reaktionsgeschwindigkeiten</i>				
<i>Y</i>	Relative Geschwindig- keitskonstante k_1	S _N 1-Solvolyse von <i>tert</i> -Butylchlorid bei 25°C	11	[35, 36]
$\lg k_1, \lg k_{\text{ion}}$ <i>W</i> [b]	Geschwindigkeits- konstante k_1	Solvolyse von 2-(4-Methoxyphenyl)-2-methylpropyl- tosylat bei 75°C	15	[37, 36]
<i>X</i>	Relative Geschwindig- keitskonstante k_2	S _E 2-Reaktion von Tetramethylzinn mit Brom bei 20°C	7	[38]
\mathcal{S} ($\lg k_2$)	Geschwindigkeits- konstante k_2	S _N 2-Menschutkin-Reaktion zwischen Tri- <i>n</i> -propylamin und Methyliodid bei 20°C	78	[39, 40]
Ω	<i>endo/exo</i> -Produkt- verhältnis	Dicls-Alder-[$\pi^4_s + \pi^2_s$]-Cycloaddition von Cyclopentadien an Acrylsäure-methylester bei 30°C	14	[41, 42]
<i>Aus spektroskopischen Messungen</i>				
<i>Z</i>	Molare Anregungsenergie	Charge-transfer-Absorption von 1-Ethyl-4- methoxycarbonylpyridiniumiodid bei 25°C	46	[43]
<i>E_T, E_T(30)</i> [c]	Molare Anregungsenergie	$\pi-\pi^*$ -Absorption des Pyridinophenolats (<i>1a</i>) bei 25°C (vgl. Abb. 3)	151	[27, 29]
χ_R	Molare Anregungsenergie	$\pi-\pi^*$ -Absorption eines positiv solvatochromen Undecamethinmerocyanin-Farbstoffs bei 25°C	58	[44]
χ_B	Molare Anregungsenergie	$\pi-\pi^*$ -Absorption eines negativ solvatochromen Nonamethinmerocyanin-Farbstoffs bei 25°C	12	[44]
<i>E_T, PM</i> [d]	Molare Anregungsenergie	$\pi-\pi^*$ -Absorption von 5-Dimethylamino-2,4-pentadienal		[30]
$\phi(F)$	Wellenzahl-differenzen	$n-\pi^*$ -Absorption gesättigter aliphatischer Ketone	23	[45]
<i>E_K</i>	Molare Anregungsenergie	$d-\pi^*$ -Absorption von Tetracarbonyl[<i>N</i> -(2-pyridyl- methylene)benzylamin]molybdän(0)	40	[46]
<i>E_T^{SO}</i>	Molare Anregungsenergie	$n-\pi^*$ -Absorption von <i>N,N</i> -Dimethylthiobenzamid- S-oxid	35	[47]
π^*	Absorptions- wellenzahlen	$\pi-\pi^*$ -Absorption mehrerer Verbindungen, insbesondere nitrosubstituierter Arene (z. B. 4-Nitroanisol (1-Methoxy-4-nitrobenzol))	70	[48]
<i>S</i>	Gleichgewichts-, Geschwindigkeits- konstanten, molare Anregungsenergien	Gemischter Parameter, berechnet aus verschiedenen solvationsabhängigen Prozessen	47	[49]
<i>G</i>	Relative Wellen- zahldifferenzen	IR-Valenzschwingungsabsorption von X=O- und X-H...B-Gruppen (X=C, S, N, O oder P, B=Solvans) in der Gasphase und in Lösung	20	[50]
<i>B</i>	Wellenzahl- differenzen	IR-Valenzschwingungsabsorption von O—D- und O—H- Gruppen in CH ₃ OD bzw. C ₆ H ₅ OH in der Gasphase und in Lösung	55 [51] 198 [52]	[8] [51, 52]
\mathcal{A}_N	Aufspaltungs- konstante $a^{14}\text{N}$	¹⁴ N-HFS-Aufspaltung in den ESR-Spektren dreier Dialkylaminyloxid-Radikale	31	[53, 54]
<i>P</i>	Relative ¹⁹ F-NMR- chemische Verschiebung	¹⁹ F-NMR-Absorption von 1-Fluor-4-nitrosobenzol	52	[55, 56]
<i>AN</i> (Acceptorzahl)	Relative ³¹ P-NMR- chemische Verschiebung	³¹ P-NMR-Absorption von Triethylphosphinoxid	34	[10, 57]

[a] Zahl der reinen Lösungsmittel, für die der empirische Parameter ermittelt wurde. [b] „*W*“ für „Winstein-Parameter“ nach einem Vorschlag von P. D. Bartlett, J. Am. Chem. Soc. 94, 2161 (1972). [c] Da der Standardfarbstoff (*1a*) in [27] die Formelnummer 30 trägt, werden seine molaren Anregungsenergien auch als *E_T(30)*-Werte bezeichnet. [d] Vgl. Gl. (10).

umfassendere Beschreibung aller bisher bekannten empirischen Solvensparameter wird in einer Monographie^[2] gegeben.

Tabelle 2. Empirischer Parameter der Lösungsmittelpolarität $E_T(30)$, abgeleitet von der längstwelligen UV/VIS-Absorptionsbande des negativ solvatochromen Pyridiniophenolats (I_a) bei 25°C und 1 bar (vgl. Gl. (9) und Abb. 3) [27–29, 58].

Lösungsmittel	$E_T(30)$ [a, b] [kcal/mol]	RPM [c]		
1,1,1,3,3-Hexafluor-2-propanol	69.3 [d]	-1.243		
Wasser	63.1	-1.042		
2,2,2-Trifluorethanol	59.5	-0.926		
2,2,3,3-Tetrafluor-1-propanol	59.4	-0.922		
1,2,3-Propantriol (Glycerin)	57.0 [e]	-0.845		
Formamid	56.6	-0.832		
1,2-Ethandiol (Glykol)	56.3	-0.822		
Methanol	55.5	-0.796		
1,3-Propandiol	54.9 [f]	-0.777		
1,2-Propandiol	54.1 [e]	-0.751		
N-Methylformamid	54.1	-0.751		
Diethylenglykol	53.8	-0.741		
Ethanol/Wasser (80:20 Vol-%)	53.7	-0.738		
Triethylenglykol	53.5	-0.731		
1,3-Butandiol	52.8 [e]	-0.709		
2-Propin-1-ol (Propargylalkohol)	52.5 [d]	-0.699		
2-Methoxyethanol	52.3	-0.693		
2-Propen-1-ol (Allylalkohol)	52.1	-0.686		
N-Methylacetamid	52.0 [g]	-0.683		
Ethanol	51.9	-0.680		
2-Aminoethanol	51.8	-0.676		
Essigsäure	51.2 [d]	-0.657		
Benzylalkohol	50.8	-0.644		
1-Propanol	50.7	-0.641		
1-Butanol	50.2	-0.625		
2-Hydroxymethylfuran (Furfurylalkohol)	50.0 [d]	-0.618		
2-Phenylethanol	49.5 [h]	-0.602		
1-Pentanol	49.1	-0.589		
2-Methyl-1-propanol (Isobutylalkohol)	49.0	-0.586		
1-Hexanol	48.8	-0.579		
2-Propanol	48.6	-0.573		
3-Phenyl-1-propanol	48.5 [h]	-0.570		
1-Heptanol	48.5 [h]	-0.570		
1-Octanol	48.3	-0.563		
Cyclopentanol	47.7	-0.544		
1-Decanol	47.6 [h]	-0.540		
2,6-Dimethylphenol (2,6-Xylenol)	47.6	-0.540		
2-Butanol	47.1	-0.524		
3-Methyl-1-butanol (Isoamylalkohol)	47.0	-0.521		
Cyclohexanol	46.9	-0.518		
1-Dodecanol	46.7 [h]	-0.511		
1-Phenylethanol	46.7 [h]	-0.511		
Acrylonitril	46.7	-0.511		
4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on (Propylene-carbonat)	46.6	-0.508		
2-Pentanol	46.5	-0.505		
Nitromethan	46.3	-0.498		
Acetonitril	46.0	-0.489		
3-Pentanol	45.7	-0.479		
Dimethylsulfoxid	45.0	-0.456		
Acrylsäuremethylester	44.5	-0.440		
Anilin	44.3	-0.434		
Tetra-n-hexylammoniumbenzoat	44.3	-0.434		
Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid (Sulfolan)	44.0	-0.424		
2-Methyl-2-propanol (tert-Butylalkohol)	43.9 [g]	-0.421		
Acetanhydrid	43.9 [i]	-0.421		
N,N-Dimethylformamid	43.8	-0.417		
N,N-Dimethylacetamid	43.7	-0.414		
Propionitril	43.7	-0.414		
Nitroethan	43.6	-0.411		
Trimethylphosphat	43.6	-0.411		
Butyronitril	43.1	-0.395		
Benzylcyanid	42.9	-0.388		
N-Methylanilin	42.5	-0.375		
1-Methyl-2-pyrrolidinon	42.2	-0.366		
Aceton	42.2	-0.366		
Benzonitril	42.0	-0.359		
Nitrobenzol	42.0	-0.359		
1,2-Diaminoethan			42.0	-0.359
1,2-Dichlorethan			41.9	-0.356
2-Chlorpyridin			41.9 [k]	-0.356
2-Methyl-2-butanol				
(tert-Pentylalkohol)			41.9	-0.356
Triethylphosphat			41.7	-0.350
Glycerintriacetat (Triacetin)			41.6	-0.346
5-Acetyl-5-methyl-1,3-dioxan			41.5	-0.343
2-Butanon			41.3	-0.337
Acetophenon			41.3	-0.337
2-Pantanone			41.1 [h]	-0.330
Dichlormethan			41.1	-0.330
Kohlensäuredimethylester			41.1	-0.330
Tetramethylharnstoff			41.0	-0.327
Morpholin			41.0	-0.327
Hexamethylphosphorsäuretriamid			40.9	-0.324
3-Methyl-2-butanon (Isopropylmethylketon)			40.9 [h]	-0.324
Ameisensäureethylester			40.9	-0.324
Cyclohexanon			40.8	-0.320
Phthalsäuredimethylester			40.7	-0.317
Tri-n-propylphosphat			40.5	-0.311
Cyclopantanone			40.3 [h]	-0.304
Pyridin			40.2	-0.301
2-Hexanon			40.1 [h]	-0.298
Essigsäuremethylester			40.0	-0.294
Tri-n-butylphosphat			39.6	-0.282
4-Methyl-2-pantanone (Isobutylmethylketon)			39.4	-0.275
1,1-Dichlorethan			39.4	-0.275
Chinolin			39.4	-0.275
3-Pantanone			39.3	-0.272
N,N,N',N'-Tetramethylguanidin			39.3	-0.272
Chloroform			39.1	-0.265
Deuteriochloroform			39.0	-0.262
3,3-Dimethyl-2-butanon (tert-Butylmethylketon)			39.0	-0.262
4-Heptanon			38.9	-0.259
Triethylenglycoldimethylether			38.9	-0.259
2,4-Dimethyl-3-pantanone (Diisopropylketon)			38.7	-0.252
Diethylenglycoldimethylether			38.6	-0.249
2-Methylpyridin (2-Picolin)			38.3	-0.239
1,2-Dimethoxyethan			38.2	-0.236
Fluorbenzol			38.1	-0.233
o-Dichlorbenzol			38.1	-0.233
Essigsäureethylester			38.1	-0.233
Essigsäurevinylester			38.0	-0.230
2,6-Dimethyl-4-heptanon (Diiso-butyketon)			38.0	-0.230
N,N-Dimethylanilin			38.0	-0.230
Iodbenzol			37.9	-0.227
Bromethan			37.6	-0.217
Essigsäure-n-propylester			37.5	-0.214
Diethylenglycoldiethylether			37.5	-0.214
Brombenzol			37.5	-0.214
Chlorbenzol			37.5	-0.214
Tetrahydrofuran			37.4	-0.210
1-Chlorpropan			37.4	-0.210
Methoxybenzol (Anisol)			37.2	-0.204
m-Dichlorbenzol			37.0 [h]	-0.197
2-Amino-2-methylpropan (tert-Butylamin)			36.8	-0.191
2,6-Dimethylpyridin (2,5-Lutidin)			36.7	-0.188
2-Methyltetrahydrofuran			36.5	-0.181
Ethoxybenzol (Phenetol)			36.4	-0.178
Kohlensäurediethylester			36.2 [h]	-0.172
1,1,1-Trichlorethan			36.2	-0.172
1,4-Dioxan			36.0	-0.165
Trichlorethylen			35.9	-0.162
Piperidin			35.5	-0.149
Diethylamin			35.4	-0.146
Diphenylether			35.3 [g]	-0.142
Diethylether			34.6	-0.120
Benzol			34.5	-0.117
o-Xylool			34.3 [h]	-0.110
Diisopropylether			34.0	-0.100
1,8-Cineol (1,8-Epoxy-p-menthan)			34.0 [h]	-0.100
Toluol			33.9	-0.097
tert-Butylbenzol			33.7	-0.091
p-Xylool			33.5 [h]	-0.084
Di-n-butylether			33.4	-0.081
Diisopropylamin			33.3	-0.078
Triethylamin			33.3	-0.078
m-Xylool			33.3 [h]	-0.078
1,3,5-Trimethylbenzol (Mesitylen)			33.1	-0.071
Schwefelkohlenstoff			32.6	-0.055

Tetrachlorkohlenstoff	32.5	-0.052
Tetrachlorethylen	31.9	-0.032
Cyclohexan	31.2	-0.010
n-Hexan	30.9	0.000

[a] Standardfarbstoff: 2,6-Diphenyl-4-(2,4,6-triphenyl-1-pyridinio)phenolat (*1a*). Da (*1a*) in [27] die Formelnummer 30 trägt, werden seine molaren Anregungsenergien als $E_T(30)$ -Werte bezeichnet. [b] Für Umrechnung in SI-Einheiten gilt: 1 kcal/mol = 4.184 kJ/mol. [c] RPM (Relatives Polaritätsmaß) = [$E_T(n\text{-Hexan}) - E_T$]/ $E_T(n\text{-Hexan})$; vgl. Gl. (10). [d] Berechnet aufgrund der linearen Korrelation zwischen $E_T(30)$ und Z aus den Kosowerschen Z-Werten nach $Z = 1.41 \cdot E_T(30) + 6.92$ [58]. [e] E. M. Kosower, H. Dodiu, J. Am. Chem. Soc. 98, 924 (1976). [f] E. M. Kosower, H. Dodiu, K. Tanizawa, M. Ottolenghi, N. Orbach, J. Am. Chem. Soc. 97, 2167 (1975). [g] Wert bei 30°C. [h] Dieser $E_T(30)$ -Wert wurde von G. Collier bestimmt (persönliche Mitteilung von J. Shorter vom 21. Juni 1978). Ich danke den Herren G. Collier und J. Shorter, University of Hull (England), für die Mitteilung unveröffentlichter Ergebnisse. Vgl. hierzu auch A. G. Burden, N. B. Chapman, H. F. Duggua, J. Shorter, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1978, 296. [i] Aus dem entsprechenden Z-Wert berechnet von T. G. Beaumont, K. M. C. Davis, J. Chem. Soc. B 1968, 1010. [k] W. Jeblick, K. Schank, Justus Liebigs Ann. Chem. 1977, 1096.

Als besonders geeignete Standardsubstanzen zur Ermittlung empirischer Solvensparameter erwiesen sich negativ und positiv solvatochrome Farbstoffe^[*], darunter wegen des außergewöhnlich großen Solvatochromieumfanges vor allem das negativ solvatochrome Pyridiniophenolat (*1a*) (vgl. Abb. 3)^[27-29]. Dessen $E_T(30)$ -Werte sind zur Zeit für 151 reine Lösungsmittel^[27, 58] und zahlreiche binäre Lösungsmittelgemische^[28, 63-66] bestimmt worden^[**]. Tabelle 2 faßt alle bisher ermittelten $E_T(30)$ -Werte zusammen, einschließlich der daraus nach Gl. (10) berechneten, dimensionslosen relativen Polaritätsmaße.

Die Lage des längstwelligen Absorptionsmaximums dieser Pyridiniophenolate (*1*) hängt nicht nur vom Lösungsmittel ab (Solvatochromie), sondern auch von der Temperatur (Thermo-solvatochromie)^[67], vom äußeren Druck (Piezo-solvatochromie)^[68] und von Substituenten im 4-Phenylring (Abb. 2)^[23]. Auch die chemische Reaktivität dieser Moleküle gegenüber Alkylierungsreagentien wird sowohl von Substituenten als auch vom Lösungsmittel beeinflußt (Abb. 1)^[17]. Daher konnten mit *ein- und demselben* Standardsubstrat nicht weniger als drei LFE-Beziehungen aufgestellt werden (vgl. Abb. 1 bis 3). Das extrem sensible Reagieren der Pyridiniophenolate vom Typ (*1*) auf geringfügige Änderungen des umgebenden Mediums lässt einen Vergleich mit dem Verhalten der „Prinzessin auf der Erbse“ in einem von H. C. Andersens Märchen zu^[69].

Obwohl die in Tabelle 1 aufgeführten empirischen Parameter der Lösungsmittelpolarität mit sehr verschiedenen Standardprozessen gewonnen wurden, bestehen zwischen den meisten von ihnen befriedigende lineare Beziehungen, insbesondere dann, wenn Lösungsmittel mit ausgeprägten spezifischen Wechselwirkungsmöglichkeiten (z. B. protonische Lösungsmittel) separat korreliert werden^[2, 4, 29, 70]. Gleichwohl sollte die Anwendung einzelner Solvensparameter zur Voraussage von Lösungsmittelleffekten in erster Näherung auf weitgehend analoge Prozesse (Reaktionen, Absorptionen) beschränkt wer-

[*] Mit zunehmender Lösungsmittelpolarität wird bei positiv solvatochromen Farbstoffen die solvensabhängige Absorptionsbande bathochrom verschoben und umgekehrt. Zur theoretischen Deutung der Solvatochromie organischer Verbindungen, die zumeist zur Gruppe der Meropolymethinfarbstoffe gehören, vgl. u. a. [59-62].

[**] Weitere $E_T(30)$ -Werte organischer Lösungsmittel wurden kürzlich von J. Hormadaly und Y. Marcus, J. Phys. Chem., im Druck, ermittelt. Ich danke Prof. Marcus, Hebrew University, Jerusalem, für die Mitteilung noch unveröffentlichter Ergebnisse.

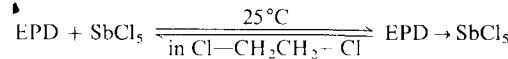
den, da nur dann der Anteil der zwischenmolekularen Kräfte bei der Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Substrat ungefähr der gleiche ist wie bei der Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Standardsubstrat. Auch bei Anwendung der Hammett-Gleichung (6) benutzt man oft verschiedene σ -Skalen, je nachdem, ob es sich beispielsweise um den Substituenteneinfluß auf Reaktionen substituierter aromatischer Substrate (σ , σ^+ , σ^- , σ^0) oder aliphatischer Verbindungen handelt (σ^* , Taft-Gleichung)^[13, 14].

So sollte der in Tabelle 1 aufgeführte und entsprechend Gl. (11) definierte empirische Koppel-Pal'm-Solvensparameter B vor allem ein Maß für die Lewis-Basizität der Lösungsmittel

$$B = \Delta\tilde{\nu}_{OD} = \tilde{\nu}_{CH_3OD}^0 - \tilde{\nu}_{CH_3OD \cdot B} \quad (11)$$

gegenüber CH_3OD als Standardsubstrat sein^[8, 51, 52]. $\tilde{\nu}_{CH_3OD}^0$ und $\tilde{\nu}_{CH_3OD \cdot B}$ sind die Wellenzahlen der O—D-Valenzschwingungsbande im IR-Spektrum von monomerem CH_3OD , gemessen in der Gasphase ($\tilde{\nu}_{CH_3OD}^0 = 2720 \text{ cm}^{-1}$ ^[51]) und in einem Lösungsmittel B. EPD-Lösungsmittel verringern $\tilde{\nu}_{CH_3OD \cdot B}$; die Wellenzahlendifferenz $\Delta\tilde{\nu}_{OD}$ ist der Stärke der HBD/EPD-Wechselwirkung^[*] proportional.

Von besonderer Bedeutung für die Erfassung der Lewis-Basizität oder Nucleophilie eines Lösungsmittels sind die von Gutmann et al.^[10, 34] eingeführten Donorzahlen DN , die gemäß Gl. (12) definiert sind als die negativen Enthalpien der Reaktion von EPD-Lösungsmitteln mit Antimon(V)-chlorid als Standardacceptor in hochverdünnter 1,2-Dichlorethanlösung.



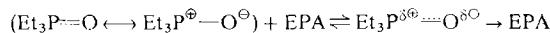
$$DN \equiv -\Delta H_{EPD \text{-- } SbCl_5} [\text{kcal/mol}] \quad (12)$$

Die Donorzahl repräsentiert eine Moleküleigenschaft, die die gesamte Wechselwirkung eines EPD-Solvens mit dem Elektronenpaaracceptor wiedergibt und die insbesondere für die Voraussage koordinationschemischer Reaktionen in Lösung von Bedeutung ist^[10, 71].

Die $E_T(30)$ -Werte von Tabelle 2 sollten in protonischen Lösungsmitteln vor allem deren HBD-Eigenschaften und damit die Elektrophilie oder Lewis-Acidität dieser Lösungsmittel reflektieren. Im Elektronengrundzustand besitzt das Pyridiniophenolat (*1a*) mit dem Phenolatsauerstoffatom ein stark basisches, anionisches HBA-Zentrum, während die positive Ladung über den Pyridinring delokalisiert ist und von den Phenylgruppen abgeschirmt wird. Da der Elektronenanregungszustand infolge der intramolekularen Charge-transfer-Absorption sehr viel weniger dipolar ist^[26], wird das Molekül nur im Elektronengrundzustand eine Extrastabilisierung durch protonische Lösungsmittel im Vergleich zu aprotischen Solventien erfahren. Daher sind die $E_T(30)$ -Werte protonischer Lösungsmittel in der Regel größer als die vergleichbarer dipolärer aprotischer Lösungsmittel (vgl. Tabelle 2).

Analog lassen sich die elektrophilen Eigenschaften von Lösungsmitteln durch die Acceptorzahl AN charakterisieren (vgl. Tabelle 1), die nach Gl. (13) als die relative ^{31}P -chemische Verschiebung von Triethylphosphinoxid definiert ist^[10, 57].

[*] EPD = Elektronenpaardonator; EPA = Elektronenpaaracceptor; HBD = H-Brückendor; HBA = H-Brückenacceptor. HBA-Lösungsmittel sind auch EPD-Lösungsmittel, HBD-Lösungsmittel entsprechen protonischen Lösungsmitteln.



$$AN \equiv \frac{\delta_{corr}}{\delta_{corr}(Et_3PO-SbCl_5)} \cdot 100 = \delta_{corr} \cdot 2.348 \quad (13)$$

δ_{corr} ist die auf unendliche Verdünnung extrapolierte, auf *n*-Hexan bezogene, für die Differenz der Volumensuszeptibilitäten zwischen *n*-Hexan und dem betreffenden Lösungsmittel korrigierte, solvensabhängige ^{31}P -chemische Verschiebung von Triethylphosphoranid. Als Referenzzustand innerhalb dieser Serie wird die ^{31}P -chemische Verschiebung des in 1,2-Dichlorethan gelösten 1:1-Adduktes $Et_3PO-SbCl_5$ verwendet; sie wird willkürlich gleich 100 gesetzt. Die Acceptorzahlen organischer Lösungsmittel liegen demgemäß zwischen 0 (*n*-Hexan) und 100 ($Et_3PO-SbCl_5$). Sie geben wie erwartet eine befriedigende lineare Beziehung mit den $E_T(30)$ -Werten von Tabelle 2^[57]: $AN = 1.56 \cdot E_T(30) - 48.9$ ($n = 29$; $r = 0.940$)^[58].

1976 haben Kamlet und Taft^[72] mit einer UV/VIS-spektroskopischen Methode, die sie „solvatochromic comparison method“ nennen, eine α -Skala der Solvens-HBD-Aciditäten und eine β -Skala der Solvens-HBA-Basizitäten aufgestellt. Zur Ermittlung der β -Werte wurden die Absorptionswellenzahl-Verschiebungen von 4-Nitroanilin relativ zu *N,N*-Diethyl-4-nitroanilin in einer Serie von HBA-Lösungsmitteln gemessen. Beide Standardverbindungen können in protonischen HBD-Lösungsmitteln als H-Brückenacceptoren wirken (über die Sauerstoffatome der Nitrogruppe), jedoch nur 4-Nitroanilin kann über die Aminogruppe auch als H-Brückendonator in HBA-Lösungsmitteln agieren. Ausgehend von dem in Hexamethylphosphorsäuretriamid (einem besonders starken HBA-Solvans) gemessenen $\Delta\delta\tilde{\nu}$ -Wert von 2800 cm^{-1} als Bezugs punkt ($\beta_1 = 1.000$) konnte eine LFE-Skala von HBA-Basizitäten (= Lewis-Basizitäten) für 30 HBA-Lösungsmittel ermittelt werden. Auf prinzipiell gleiche Weise wurde unter Verwendung von 4-Nitroanisol(1-Methoxy-4-nitrobenzol) und dem Pyridoniophenolat (1a) (Abb. 3) eine α -Skala der HBD-Aciditäten für elf protonische Lösungsmittel abgeleitet^[72].

Wegen der Besonderheiten der ausgewählten Standardprozesse sind die vorstehend erwähnten Parameter keine eigentlichen Maßzahlen der allgemeinen Lösungsmittelpolarität mehr, sondern eher Maßzahlen für die elektrophilen und nucleophilen Eigenschaften organischer Lösungsmittel (vgl. Abschnitt 5).

4. Anwendungen

Die Anwendung empirischer Parameter der Lösungsmittelpolarität soll exemplarisch an drei Beispielen demonstriert werden. Zahlreiche weitere Korrelationsanalysen findet man bei^[2, 10, 29].

Die nach erster Ordnung verlaufende Thermolyse von α -Chlordialkylethern führt in aprotischen Lösungsmitteln lediglich zu Aldehyd und Alkylhalogenid, nicht jedoch – wie in der Gasphase – zu HCl-Eliminierungsprodukten^[73]. Für die Reaktion in Lösung wurden konzertierte Ein- und Zweistufen-Mechanismen über einen cyclischen, isopolaren aktivierten Komplex, ein radikalischer Mechanismus sowie ein Ionenpaar-Mechanismus mit dipolarem aktiviertem Komplex diskutiert^[73]. Die außergewöhnlich große Reaktionsbeschleunigung, die bei der Thermolyse von α -Chlorbenzyl-methylether mit zunehmender Lösungsmittelpolarität erhalten wurde

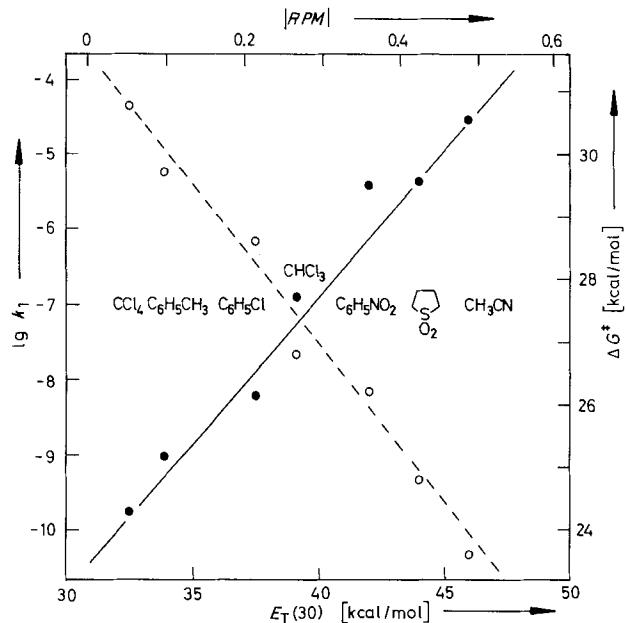
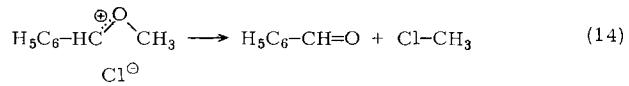
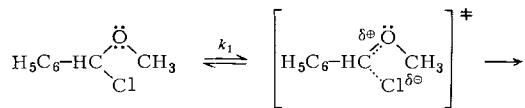


Abb. 4. Korrelation zwischen $E_T(30)$ und $\lg k_1$ (•) sowie ΔG^\ddagger (○) der Thermolyse von α -Chlorbenzyl-methylether in aprotischen Lösungsmitteln bei 25°C entsprechend Gl. (14) [73]: $\Delta G^\ddagger = -0.51 \cdot E_T(30) + 47.4$ ($n = 7$; $r = -0.991$).

($k_1(\text{CH}_3\text{CN})/k_1(\text{CCl}_4) = 1.7 \cdot 10^5$; $\Delta\Delta G^\ddagger = 7.2 \text{ kcal/mol}$) und die lineare Korrelation zwischen den Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten oder den Freien Aktivierungsenthalpien dieser Reaktion und den $E_T(30)$ -Werten (vgl. Abb. 4) sprechen eindeutig für einen Reaktionsverlauf über einen dipolaren, kryptoionischen aktivierte Komplex entsprechend Gl. (14)^[73].

In Abbildung 5 ist die Korrelation zwischen $E_T(30)$ -Werten und den in 21 Lösungsmitteln gemessenen Differenzen der Anregungsenergien $\Delta E'_T$ von Natrium-4-nitrophenolat und 4-Nitroanisol dargestellt^[74]. Zur Erhöhung der Löslichkeit der Natriumsalze in unpolaren Lösungsmitteln wurde als Kationsolvator in allen Fällen der Cryptand [15]Krone-5 zugesetzt. Die längstwellige, solvatochrome Absorptionsbande des 4-Nitrophenolat-Ions röhrt von einem $\pi-\pi^*$ -Übergang mit intramolekularem Charge-transfer-Charakter her. Wegen der gleichartigen Solvatation des 4-Nitrophenol-Molekülteiles wurde 4-Nitroanisol als Referenzsubstanz verwendet. Bemerkenswert ist nun die befriedigende Korrelation zwischen $E_T(30)$ -Werten und $\Delta E'_T$, wobei jedoch für protonische und aprotische Lösungsmittel zwei verschiedene Geraden mit entgegengesetzter Steigung erhalten werden. Dies deutet auf unterschiedliche Solvationsmechanismen in den beiden Lösungsmittelserien hin. Protonische Lösungsmittel sind gute Anionensolvatoren, die das 4-Nitrophenolat-Ion über H-Brücken spezifisch solvatisieren, und zwar um so stärker, je bessere H-Brücken-Donoren die verwendeten protonischen Lösungsmittel sind. Dementsprechend findet man eine zunehmende hypsochrome Verschiebung der längstwiggigen Absorp-

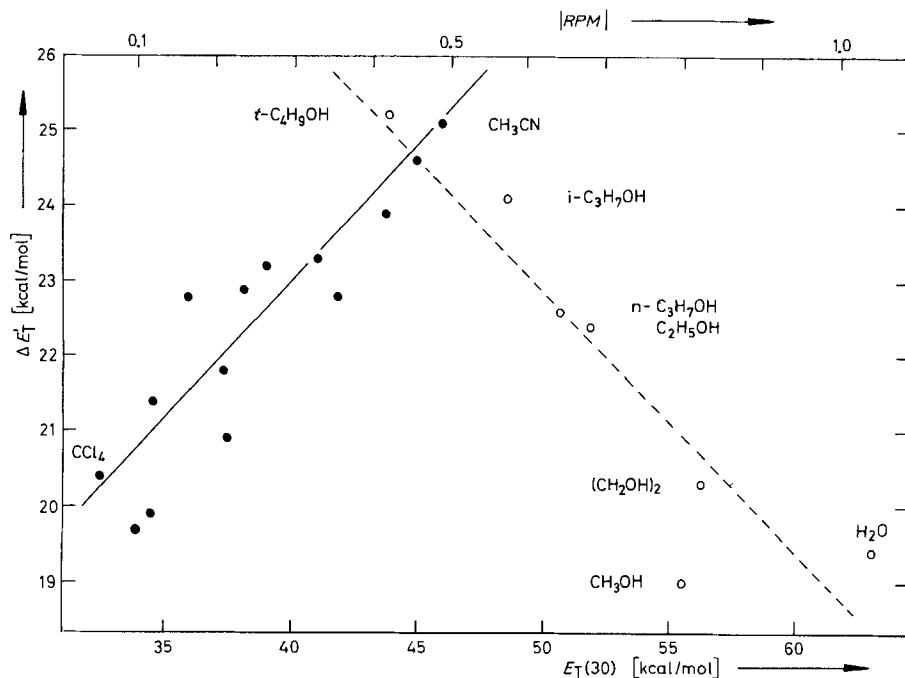


Abb. 5. Korrelation zwischen $E_T(30)$ und der Differenz der Anregungsenergien $\Delta E'_T$ von Natrium-4-nitrophenolat und 4-Nitroanisol, gemessen in protonischen (○) und aprotischen (●) Lösungsmitteln in Gegenwart von [15]Krone-5 [74].

tionsbande des 4-Nitrophenolat-Ions relativ zu der des 4-Nitroanisols (\cong Verringerung von $\Delta E'_T$) in der Lösungsmittelserie $(\text{CH}_3)_3\text{COH} < i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} < n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} < \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} < \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} < \text{CH}_3\text{OH} \approx \text{H}_2\text{O}$ (vgl. hierzu auch die α -Skala der HBD-Aciditäten in^[72]). Aprotische Lösungsmittel sind dagegen schlechte Anionensolvatoren, und der Solvseineinfluß auf die längstwellige Absorptionsbande von Natrium-4-nitrophenolat muß in diesen Lösungsmitteln mit der zunehmenden Dissoziation des Ionenpaares und der dadurch stetig verringerten Kation-Anion-Wechselwirkung deutet werden, die eine bathochrome Verschiebung zur Folge hat^[74]. Derartige Ergebnisse sind auch von Bedeutung für die solvensbedingte unterschiedliche chemische Reaktivität ambidenter Phenolat-Ionen gegenüber Alkylierungsreagentien^[75].

Schließlich sei erwähnt, daß sich sogar eine lineare Korrelation zwischen $E_T(30)$ -Werten und den aus CD-Spektren entnommenen molaren Elliptizitäten $[\theta]$ einer Lösung von 2-Benzoylbenzoësäure und (–)-(R)-Amphetamin in elf Lösungsmitteln ergibt (vgl. Abb. 6)^[76].

Die achirale 2-Benzoylbenzoësäure besitzt in Benzol eine Absorptionsbande bei 322 nm ($\epsilon = 111$), die von der $n\text{-}\pi^*$ -Absorption der Carbonylgruppe herrührt. Durch Zusatz einer äquimolaren Menge (–)-(R)-Amphetamin wird im Bereich der $n\text{-}\pi^*$ -Absorption ein starker positiver Circulardichroismus induziert, dessen Größe solvensabhängig ist: Mit zunehmender Lösungsmittelpolarität wird der induzierte Circulardichroismus verringert (von $[\theta] = +1320$ in CCl_4 auf $[\theta] = 0$ in CH_3OH). Als Ursache dieses induzierten Circulardichroismus wird die Bildung eines 1:1-Salzes (2) angenommen, das in unpolaren Lösungsmitteln zunächst als – möglicherweise H-Brücken-gebundenes – Ionenpaar vorliegt. Mit zunehmender Lösungsmittelpolarität dissoziiert (2) über solvensgetrennte Ionenpaare zu freien, solvatisierten Ionen, bei denen der Kontakt der γ -Ketosäure mit dem chiralen Gegenion praktisch verloren gegangen ist und damit auch der induzierte Circular-

dichroismus^[76]. Die Abweichung der Punkte für die etherischen Lösungsmittel 1,4-Dioxan und Tetrahydrofuran von der Korrelationsgeraden läßt sich zwangsläufig durch konkurrierende H-Brückenbildung zwischen γ -Ketosäure und HBA-Solvens deuten.

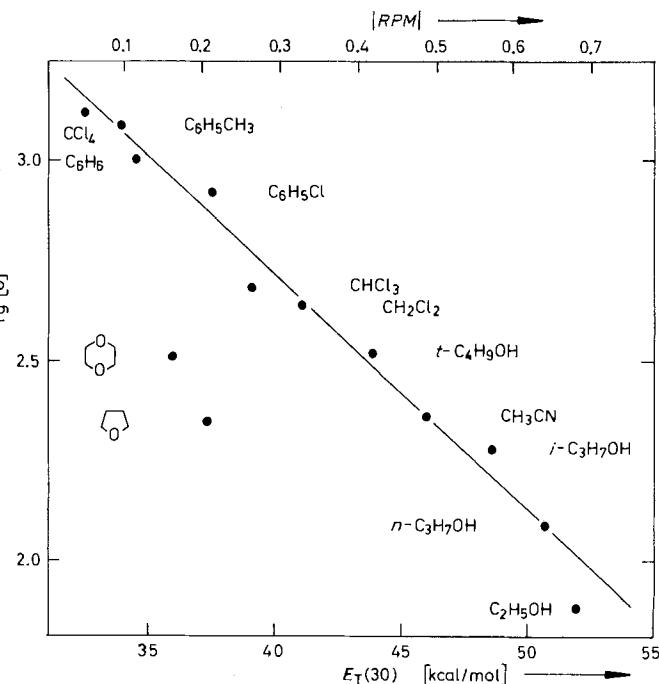
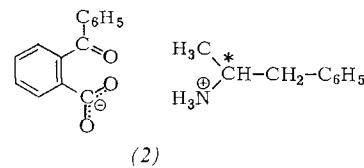


Abb. 6. Korrelation zwischen $E_T(30)$ und den Logarithmen der molaren Elliptizitäten $[\theta]$ des 1:1-Salzes (2) aus 2-Benzoylbenzoësäure und (–)-(R)-Amphetamin, gemessen in verdünnter Lösung (ca. 10^{-3} M) bei 25°C [76]: $\lg[\theta] = -0.06 \cdot E_T(30) + 5.1$ ($n = 11$; $r = -0.989$).

5. Multiparameter-Gleichungen

Trotz der zahlreichen sehr guten bis befriedigenden LFE-Korrelationen zwischen den empirischen Parametern der Lösungsmittelpolarität von Tabelle 1 und zahlreichen anderen solvensabhängigen Prozessen gibt es eine mindestens ebenso große Zahl von Beispielen, bei denen ein solch einfacher Zusammenhang nicht zu finden ist. Die einfache Definition der „Lösungsmittelpolarität“ als ein durch singuläre empirische Parameter universell bestimmmbares und anwendbares Solvens-Charakteristikum ist offensichtlich eine zu große Vereinfachung. Die Solvatation der Moleküle des Gelösten durch die des Lösungsmittels, meist etwas willkürlich in unspezifische und spezifische Solvatation geschieden, ist das Ergebnis sehr verschiedener und komplexer Wechselwirkungen und deshalb in der Regel komplizierter als etwa die Wechselwirkung zwischen Substrat und Substituenten. Es ist daher eigentlich verwunderlich, daß man trotz der Vielfalt der Wechselwirkungsmöglichkeiten zwischen Substrat und Lösungsmittel in so vielen Fällen vernünftige Korrelationen mit singulären empirischen Solvensparametern erhält. Um jedoch mehrere Aspekte der Wechselwirkung Substrat/Lösungsmittel zu erfassen, hat es in jüngster Zeit nicht an Versuchen gefehlt, LFE-Beziehungen in Form von Multiparameter-Gleichungen wie Gl. (15) aufzustellen.

$$A = A_0 + b \cdot B + c \cdot C + d \cdot D + \dots \quad (15)$$

A steht für eine solvensabhängige, physikalisch-chemische Meßgröße ($\lg K$, $\lg k$, E_T , etc.), die für eine bestimmte Reaktion oder Absorption in einer Lösungsmittelserie ermittelt wurde. A_0 ist die entsprechende Größe in der Gasphase oder einem inerten Lösungsmittel als Referenzzustand. Die Glieder B , C , D , ... repräsentieren voneinander unabhängige, aber komplementäre Solvensparameter, die als quantitative Maßzahlen für verschiedene Substrat/Solvens-Wechselwirkungen dienen können; b , c , d ... sind Regressionskoeffizienten, die die Suszeptibilität von A gegenüber der jeweiligen Substrat/Solvens-Wechselwirkung beschreiben und die Bedeutung statistischer Gewichtungsfaktoren haben. Die Ermittlung einer solchen Multiparameter-Korrelation für einen solvensabhängigen Prozeß ist natürlich nur möglich, wenn Meßergebnisse für eine ausreichend große Zahl von Lösungsmitteln zur Verfügung stehen und geeignete statistische Auswertungsmethoden angewendet werden^[5, 14]. Ein hierzu geeignetes mathematisch-statistisches Verfahren ist die Faktorenanalyse, nach der wechselseitige Beziehungen zwischen einer größeren Zahl von Variablen in Form von Multiparameter-Gleichungen berechnet werden können. Eine Übersicht über Grundlagen und Anwendungen der Faktorenanalyse in der organischen Chemie ist in^[77] zu finden. Die in Gl. (15) implizierte Trennung der Lösungsmittelpolarität in mehrere Wechselwirkungsparameter ist zunächst rein formal und nicht notwendigerweise auch theoretisch begründbar, da die intermolekularen Wechselwirkungen miteinander gekoppelt, d. h. nicht unabhängig voneinander sein können. Gleichwohl versucht man bei einer Faktorenanalyse in einem zweiten Schritt die zunächst noch abstrakten Faktoren B , C , D , ... zu identifizieren und ihre Beziehungen zu bekannten Meßgrößen zu ermitteln und somit Aussagen über den Anteil einzelner Wechselwirkungen am gesamten Lösungsmittelleffekt zu erhalten. Multiparameter-Gleichungen vom Typ (15) zur besseren quantitativen Beschreibung des

Lösungsmitteleinflusses auf chemische Reaktionen und Lichtabsorptionen wurden in den letzten Jahren vor allem von Katritzky et al.^[78], Koppel und Palm^[5, 8, 79], Fawcett und Krygowski^[80], Dougherty^[81], Kamlet und Taft^[48] sowie Mayer^[81a] aufgestellt. Auf Bemühungen, auch die Beschreibung des Substituenteneinflusses auf die chemische Reaktivität durch Multiparameter-Gleichungen zu verbessern, sei hier nur hingewiesen^[13, 82].

Katritzky et al.^[78] probierten mehrere Multiparameter-Gleichungen aus, die aus linearen Kombinationen vorhandener empirischer Solvensparameter bestehen. Am erfolgreichsten erwies sich eine Zwei-Parameter-Kombination aus $E_T(30)$ -Werten und Funktionen der Dielektrizitätskonstante oder des Brechungsindex. Ein neueres Beispiel hierfür ist die in zwölf Lösungsmitteln studierte S_N2 -Reaktion zwischen Benzylchlorid und Anilin, deren solvensabhängige Geschwindigkeitskonstante statistisch am besten mit $E_T(30)$ -Werten und dem Kirkwood-Parameter $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ entsprechend Gl. (16) korreliert werden können^[83]:

$$\lg k_2 = 0.0865 \cdot E_T(30) + 10.87 \cdot (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1) - 13.125 \quad (16)$$

Ausgehend von einer Trennung von spezifischen und nicht-spezifischen Substrat/Solvens-Wechselwirkungen schlugen Koppel und Palm^[5, 8, 79] die Vier-Parameter-Gleichung (17) vor:

$$A = A_0 + y \cdot Y + p \cdot P + e \cdot E + b \cdot B \quad (17)$$

A und A_0 besitzen die gleiche Bedeutung wie in Gl. (15). Die nicht-spezifischen Parameter Y und P sind Maßzahlen für Polarisation bzw. Polarisierbarkeit der Lösungsmittel entsprechend der klassischen dielektrischen Theorie, E und B spezifische Parameter für die Lewis-Acidität (elektrophiles Solvationsvermögen) bzw. Lewis-Basizität (nucleophiles Solvationsvermögen) der Lösungsmittel. Die Dielektrizitätskonstante ϵ ist die Basis für den Polarisations-Parameter Y und wird in Form der Kirkwood-Funktionen $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ oder $(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2)$ benutzt. Die entsprechende Funktion $(n_D^2 - 1)/(n_D^2 + 2)$ des Brechungsindex n_D wird als Maßzahl P der Polarisierbarkeit der Lösungsmittel eingesetzt. Als Maßzahlen der Lewis-Acidität E dienen die $E_T(30)$ -Werte des Pyridinophenolats (1a) (Abb. 3), die jedoch unter Berücksichtigung nicht-spezifischer Wechselwirkungen durch Subtraktion von Polarisations- ($y \cdot Y$) und Polarisierbarkeitsglied ($p \cdot P$) entsprechend Gl. (18) korrigiert wurden (unter Festlegung von $E = 0$ für die Gasphase):

$$E = E_T(30) - E_T^0(30) - y \cdot Y - p \cdot P \\ = E_T(30) - 25.37 - 14.39 \cdot Y - 9.08 \cdot P \quad (18)^{[*]}$$

Definitionsgemäß ist in Gl. (17) $e = 1$ für den zugrundegelegten Referenzprozeß, nämlich die $\pi-\pi^*$ -Absorption des Pyridinophenolats (1a). – Als Maßzahlen der Lewis-Basizität B wurden die gemäß Gl. (11) definierten Wellenzahldifferenzen der OD-Valenzschwingungsbande von monomerem CH_3OD verwendet (unter Festlegung von $B = 0$ für die Gasphase). Definitionsgemäß ist in Gl. (17) dann $b = 1$ für diesen Referenzprozeß.

Beispielsweise läßt sich die in 23 protonischen und aprotischen Lösungsmitteln bei 25°C studierte S_N1 -Solvolyse von *tert*-Butylchlorid nach Gl. (19) gut mit den Gliedern Y , P

[*] Anhand neuerer $E_T(30)$ -Werte wurden Gl. (18) und die so definierte E -Skala der Lewis-Acidität 1974 erweitert und verbessert [84].

und E von Gl. (17) korrelieren (Multipler Korrelationskoeffizient $R=0.982$), wobei der E -Term dominiert^[81]:

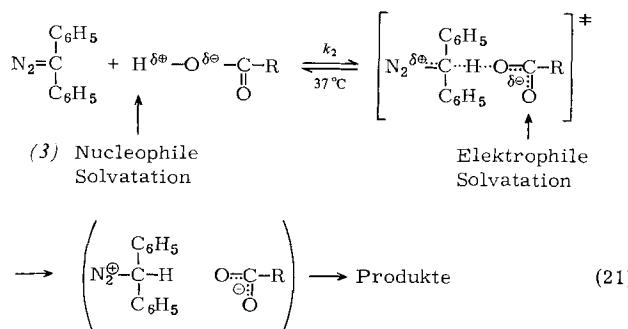
$$\lg k_1 = -19.89 + 13.39 \cdot Y + 13.46 \cdot P + 0.378 \cdot E \quad (19)$$

Der durch die Regressionskoeffizienten y , p und e bestimmte relative Beitrag der einzelnen Glieder von Gl. (19) zum gesamten Lösungsmittleffekt reflektiert quantitativ die hohe Empfindlichkeit dieser S_N1 -Reaktion gegenüber einer Variation der Polarität (ausgedrückt durch $Y=(\varepsilon-1)/(2\varepsilon+1)$), der Polarisierbarkeit (P) und der Elektrophilie (E) der Lösungsmittel. Die nucleophilen Eigenschaften der verwendeten Solventien sind demgegenüber völlig vernachlässigbar (Fehlen des $b \cdot B$ -Gliedes in Gl. (19) infolge $b=0$), wie man es für eine S_N1 -Reaktion erwarten sollte. Der positive Wert von y ist in Übereinstimmung mit einer zunehmenden Ladungstrennung beim Übergang vom neutralen Ausgangsmolekül zum dipolaren aktivierte Komplex $[\text{Me}_3\text{C}^{\delta+} \cdots \text{Cl}^{\delta-}]^+$. Das ebenfalls positive Vorzeichen von e zeigt eine Extrastabilisierung des aktivierte Komplexes relativ zu $\text{Me}_3\text{C}-\text{Cl}$ durch elektrophile Solvation in protonischen Lösungsmitteln (H-Solv.) an (durch H-Brückenbildung gemäß $[\text{Me}_3\text{C}^{\delta+} \cdots \text{Cl}^{\delta-} \cdots \text{H-Solv.}]^+$). Schließlich weist das positive Vorzeichen von p darauf hin, daß der aktivierte Komplex dieser S_N1 -Reaktion eine höhere Polarisierbarkeit haben sollte als die Ausgangsverbindung^[81].

Als neuere Beispiele für eine Korrelationsanalyse mit der Pal'm-Koppel-Gleichung (17) seien lediglich die Reaktionen 2. Ordnung zwischen Benzolsulfonylchlorid und Imidazol^[85], zwischen Benzaldehyd und Anilin^[85a] sowie zwischen Carbonsäuren und Diazodiphenylmethan (3) in aprotischen Lösungsmitteln^[86] erwähnt. Im letztgenannten Fall findet man eine signifikante Korrelation von $\lg k_2$ (bestimmt in 43 aprotischen Lösungsmitteln) mit allen vier Parametern von Gl. (17) entsprechend Gl. (20) ($R=0.979$)^[86]:

$$\lg k_2 = -3.190 + 4.463 \cdot Y + 12.330 \cdot P + 0.210 \cdot E - 0.0181 \cdot B \quad (20)$$

Der Befund, daß in Gl. (20) b ein negatives und e ein positives Vorzeichen hat, läßt sich am besten mit einer nucleophilen Stabilisierung der eingesetzten Carbonsäure und einer elektrophilen Stabilisierung des aktivierte Komplexes entsprechend dem vereinfachten Reaktionsschema (21) erklären^[86].



Eine wesentlich einfache, doch gleichermaßen erfolgreiche Zwei-Parameter-Gleichung (22) wurde von Fawcett und Krygowski^[80] vorgeschlagen:

$$A = A_0 + \alpha \cdot E_{\text{T}}(30) + \beta \cdot DN \quad (22)^{[80]}$$

[*] Wegen der Konsistenz mit Gl. (15) wurden in Gl. (22) die Buchstaben A und A_0 anstelle von Q und Q_0 , wie in der Originalarbeit [80] benutzt.

Danach genügt zur Beschreibung des Lösungsmittleinflusses auf die Meßgröße A die Kenntnis der Lewis-Acidität (erfaßt durch die $E_{\text{T}}(30)$ -Werte; Tabelle 2) und der Lewis-Basizität (gemessen durch die Donorzahlen DN ; vgl. Gl. (12) und Tabelle 1) der Lösungsmittel. Die Regressionskoeffizienten α und β beschreiben demnach die relative Abhängigkeit von A von den elektrophilen bzw. nucleophilen Eigenschaften der Lösungsmittel, in denen A gemessen wird. Da die $E_{\text{T}}(30)$ - und die DN -Werte für eine bestimmte Lösungsmittelserie numerisch nicht in gleichem Ausmaß variieren, werden die α - und β -Werte unter Verwendung partieller Regressionskoeffizienten α' und β' entsprechend den Gl. (23a) und (23b) normiert:

$$\bar{\alpha} = 100 \cdot \alpha' / (\alpha' + \beta') \quad (23a)$$

$$\bar{\beta} = 100 \cdot \beta' / (\alpha' + \beta') \quad (23b)$$

$\bar{\alpha}$ und $\bar{\beta}$ können dann als prozentualer Beitrag von Lösungsmittelacidität und Lösungsmittelbasizität zum gesamten erhaltenen Solvenseffekt aufgefaßt werden. Einige Ergebnisse der Anwendung von Gl. (22) auf solvensabhängige Prozesse (einschließlich solcher, die zur Aufstellung singulärer empirischer Lösungsmittelparameter dienten) sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Ein Vergleich der $\bar{\alpha}$ - und $\bar{\beta}$ -Werte von Tabelle 3 zeigt, daß die empirischen Solvensparameter Y , $\lg k_{\text{ion}}$, Ω , Z und F vor allem das elektrophile Solvationsvermögen der Lösungsmittel erfassen, während der Koppel-Pal'm-Parameter B mit einem β -Wert von 78 % vorzugsweise das nucleophile Solvationsvermögen der Lösungsmittel charakterisiert. Auch die beiden Substitutionsreaktionen 2. Ordnung mit dem Azid-Ion als Nucleophil werden überwiegend von der Lewis-Acidität der Lösungsmittel determiniert ($\bar{\alpha}=88$ bzw. 85 %). Der entsprechende α -Koeffizient gemäß Gl. (22) besitzt in beiden Fällen ein negatives Vorzeichen, was einer Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Lewis-Acidität des Solvens entspricht. Offensichtlich wird das Azid-Ion als H-Brücken-Acceptor in protonischen Lösungsmitteln stärker stabilisiert als der anionische aktivierte Komplex, entsprechend der geringeren Ladungsdichte des letzteren. – Die von Popov et al.^[89] gefundene lineare Beziehung zwischen den ^{23}Na -NMR-chemischen Verschiebungen von NaClO_4 -Lösungen und der Donorzahl DN steht in Einklang mit dem großen β -Wert von 93 %, der anzeigen, daß für die Kationensolvatation vor allem die nucleophilen Eigenschaften der Lösungsmittel maßgebend sind. Zahlreiche weitere Anwendungen der Zwei-Parameter-Gleichung (22) – auch auf solvensabhängige Lösungsmittel-Aktivitätskoeffizienten, Solvationsenthalpien von Ionen, Standard-Reduktionspotentiale organischer Moleküle, molare Lösungswärmen, etc. – findet man bei^[80].

Eine weitere semiempirische Multiparameter-Gleichung (24) zur Berechnung der Lösungsmittelabhängigkeit chemischer Reaktionen unter Verwendung der Donorzahlen DN ^[10, 34] und der Acceptorzahlen AN ^[10, 57] wurde kürzlich von Mayer gegeben^[81a]:

$$\Delta G^S - \Delta G^R = a \cdot (DN^S - DN^R) + b \cdot (AN^S - AN^R) + c \cdot (\Delta G_{rp}^{oS} - \Delta G_{rp}^{oR}) \quad (24a)$$

$$\Delta \Delta G = a \cdot \Delta DN + b \cdot \Delta AN + c \cdot \Delta \Delta G_{rp}^{o*} \quad (24b)$$

ΔG ist die Freie Standardreaktionsenthalpie bzw. die Freie Aktivierungsenthalpie (ΔG^{\pm}), und ΔG_{rp}^{o*} entspricht der Freien Standardverdampfungsenthalpie in einem Lösungsmittel S

Tabelle 3. Anwendung der komplementären Lewis-Säure/Base-Beschreibung von Lösungsmittelleffekten entsprechend Gl. (22) [80].

Solvensabhängiger Prozeß	n [a]	$\bar{\alpha}$	$\bar{\beta}$	R [b]	Lit.
S_N1 -Solvolyse von <i>tert</i> -Butylchlorid (Y)	5	80	20	0.909	[35, 36]
S_N1 -Solvolyse von 2-(4-Methoxyphenyl)-2-methylpropyl-tosylat ($\lg k_{\text{ion}}$)	13	99	1	0.908	[37]
S_N2 -Reaktion $N_3^- + n\text{-C}_6\text{H}_5\text{Br}$	10	88	12	0.905	[87]
$S_N\text{Ar}$ -Reaktion $N_3^- + 4\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}$	11	85	15	0.969	[88]
Diels-Alder-Cycloaddition Cyclopentadien + Acrylsäure-methyl-ester (Ω)	7	91	9	0.961	[41]
CT-Absorption von 1-Ethyl-4-methoxycarbonylpyridiniumiodid (Z)	16	98	2	0.970	[43]
$n\text{-}\pi^*$ -Absorption von Ketonen (F)	7	84	16	0.956	[45]
$\delta_{\text{O}-\text{D}}$ von CH_3OD (Koppel-Pal'm-Parameter B)	15	22	78	0.954	[8]
^{23}Na -NMR-chemische Verschiebung von NaClO_4 ($c = 0.05 \text{ mol/l}$)	8	7	93	0.984	[89]

[a] Zahl der berücksichtigten Lösungsmittel. [b] Korrelationskoeffizient der multiplen Regression.

und einem Bezugslösungsmittel R . Die Koeffizienten a und b stehen dann in Beziehung zu den Donor- bzw. Acceptorstärken der Reaktionsteilnehmer relativ zu den Bezugsverbindungen SbCl_5 bzw. $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}$. Gleichung (24) wurde u. a. erfolgreich angewendet zur Berechnung der Löslichkeiten von Alkalimetallhalogeniden in mehreren Lösungsmitteln, der Solvensabhängigkeit von Komplexbildungs- und Ionenassoziationsgleichgewichten sowie der Lösungsmittelabhängigkeit einer $S_N\text{Ar}$ -Reaktion^[81a].

Schließlich sei noch eine Multiparameter-Gleichung zur Erfassung der Ionensolvatation vorgestellt, die die Substrat/Solvens-Wechselwirkung als Wechselwirkung zwischen den höchsten besetzten Orbitalen (HOMOs) von Ionen und Lösungsmittel und den korrespondierenden niedrigsten unbesetzten Orbitalen (LUMOs) von Lösungsmittel und Ionen beschreibt. Approximiert man die Energien dieser Orbitale durch das Ionisationspotential IP und die Elektronenaffinität EA , so läßt sich nach Dougherty^[81] unter gewissen Vereinfachungen für die Ion/Solvens-Wechselwirkungsenergie Gl. (25) formulieren:

$$\delta E_{\text{solv}} = C_1 \cdot (IP_{\text{solv}} + EA_{\text{solv}}) + C_2 \cdot (IP_{\text{solv}}) + C_3 \cdot (EA_{\text{solv}})^2 + C_4 \quad (25)$$

Der Term $(IP_{\text{solv}} + EA_{\text{solv}})$ kann als Ausdruck für das Ionisierungsvermögen der Lösungsmittel aufgefaßt werden. Das (IP_{solv}) -Glied reflektiert die Lösungsmittel-Nucleophilie, und der $(EA_{\text{solv}})^2$ -Term repräsentiert die Lösungsmittel-Elektrophilie. Wegen des Fehlens genügender Daten für die Elektronenaffinitäten konnte Gl. (24) bisher nur bei sehr wenigen solvensabhängigen Prozessen getestet werden^[81]. Danach wird beispielsweise der Winstein-Grunwald-Parameter Y (Solvolyse von *tert*-Butylchlorid)^[35, 36] vor allem durch den $(IP_{\text{solv}} + EA_{\text{solv}})$ -Term kontrolliert.

Auf weitere Multiparameter-Gleichungen zur Beschreibung von Lösungsmitteneinflüssen auf heterogene katalytische Reaktionen (Hydrierung von $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungssystemen, Reduktion aromatischer Nitroverbindungen)^[90] und auf kationische Copolymerisationsreaktionen (von *p*-substituierten Styrolen und Alkylvinylethern)^[91] kann hier nur hingewiesen werden.

Abschließend ist festzustellen, daß die Anwendung von Multiparameter-Gleichungen statt von Einparameter-Gleichungen in vielen Fällen eine drastische Verbesserung der Korrelationen zwischen solvensabhängigen Prozessen (Reaktionen, Absorptionen) und inhärenten Solvenseigenschaften gebracht hat, da sie der Vielfalt der Substrat/Solvens-Wechselwirkungen besser gerecht werden als ein singulärer Parameter der

Lösungsmittelpolarität. Gleichwohl ist die Frage, in welcher Weise und aufgrund welcher Modellvorstellungen die Polarität oder das Solvatationsvermögen der Lösungsmittel am günstigsten in mehrere, möglichst voneinander unabhängige, komplementäre Wechselwirkungsparameter zerlegt wird, noch keineswegs beantwortet. In dieser Hinsicht haben Multiparameter-Gleichungen ihre Bewährungsprobe wohl noch nicht bestanden.

6. Schlußbemerkung

Obwohl LFE-Beziehungen der vorstehend geschilderten Art nicht aus den Gesetzen der Thermodynamik hervorgehen, zeigt ihr Auftreten doch das Vorhandensein realer Beziehungen zwischen den korrelierten Größen an, deren Natur sich in den meisten Fällen plausibel erklären läßt. In dem Ausmaß, wie der Lösungsmitteleinfluß auf einen Standardprozeß verstanden wird, der zur Ermittlung eines empirischen Solvensparameters dient, kann auch der Solvenceinfluß auf eine mit diesem Parameter korrelierende Reaktions- oder Absorptionsreihe vernünftig interpretiert werden. Die Methode der LFE-Korrelationen ist auch heute noch die einfachste und praktischste Methode für die Voraussage von Lösungsmittel- (und Substituenten-)effekten auf Geschwindigkeit und Gleichgewichtslage chemischer Reaktionen sowie auf spektrale Absorptionen organischer Moleküle. Der Kritik, wonach dieses Vorgehen allzu empirisch sei, kann entgegengehalten werden, daß nicht nur die Grundpostulate der LFE-Beziehungen (Additivität und Separierbarkeit der erhaltenen Effekte) von theoretisch akzeptabler Form sind, sondern auch die Auswahl geeigneter Standardprozesse zur Ermittlung empirischer Parameter der Lösungsmittelpolarität einiger theoretischer Überlegungen bedarf.

Die als Beispiele erwähnten eigenen Arbeiten wurden vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

Eingegangen am 13. März 1978 [A 257]

- [1] C. Reichardt: Lösungsmittelleffekte in der organischen Chemie. 2. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1973.
- [2] C. Reichardt: Solvent Effects in Organic Chemistry. Verlag Chemie, Weinheim 1979.
- [3] J. A. Riddick, W. B. Bunker: Organic Solvents. 3. Aufl. Bd. II von A. Weissberger: Techniques of Chemistry, Wiley-Interscience, New York 1970.

- [4] C. Reichardt, Angew. Chem. 77, 30 (1965); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 4, 29 (1965).
- [5] V. A. Pal'm: Osnovy kolichestvennoi teorii organicheskikh reaktsii. Izdatel'stvo Khimiya, Leningrad 1967; Grundlagen der quantitativen Theorie organischer Reaktionen. Akademie-Verlag, Berlin 1971.
- [6] E. M. Kosower: An Introduction to Physical Organic Chemistry. Wiley, New York 1968, S. 293ff.
- [7] K. Schwetlick: Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen. Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1971, S. 139ff.
- [8] I. A. Koppel, V. A. Pal'm in N. B. Chapman, J. Shorter: Advances in Linear Free-Energy Relationships. Plenum, London 1972, Kap. 5, S. 203ff.
- [9] M. R. J. Dack in M. R. J. Dack: Solutions and Solubilities. Bd. VIII, Teil 2 von A. Weissberger: Techniques of Chemistry. Wiley-Interscience, New York 1976, S. 95ff.
- [10] V. Gutmann, Electrochim. Acta 21, 661 (1976).
- [11] L. P. Hammett: Physical Organic Chemistry. McGraw-Hill, New York 1970; Physikalische Organische Chemie. Verlag Chemic, Weinheim 1973, S. 346ff.
- [12] P. R. Wells: Linear Free-Energy Relationships. Academic Press, London 1968.
- [13] N. B. Chapman, J. Shorter: Advances in Linear Free-Energy Relationships. Plenum, London 1972.
- [14] J. Shorter: Correlation Analysis in Organic Chemistry. An Introduction to Linear Free-Energy Relationships. Clarendon Press, Oxford 1973.
- [15] R. W. Hoffmann: Aufklärung von Reaktionsmechanismen. Thieme, Stuttgart 1976.
- [16] L. P. Hammett, J. Am. Chem. Soc. 59, 96 (1937); Trans. Faraday Soc. 34, 156 (1938).
- [17] C. Reichardt, R. Müller, Justus Liebigs Ann. Chem. 1976, 1953.
- [18] J. N. Brønsted, K. Pedersen, Z. Phys. Chem. 108, 185 (1924).
- [19] J. E. Leffler, E. Grunwald: Rates and Equilibria of Organic Reactions. Wiley, New York 1963.
- [20] A. R. Katritzky, R. D. Topsom in N. B. Chapman, J. Shorter: Advances in Linear Free-Energy Relationships. Plenum, London 1972, Kap. 3, S. 119ff.
- [21] M. T. Tribble, J. G. Traynham in N. B. Chapman, J. Shorter: Advances in Linear Free-Energy Relationships. Plenum, London 1972, Kap. 4, S. 143ff.
- [22] C. Reichardt, W. Grahn, Chem. Ber. 103, 1072 (1970).
- [23] C. Reichardt, R. Müller, Justus Liebigs Ann. Chem. 1976, 1937.
- [24] C. Reichardt, K. Halbritter, Chem. Ber. 104, 822 (1971).
- [25] H. W. Gibson, F. C. Bailey, Tetrahedron 30, 2043 (1974); Can. J. Chem. 53, 2162 (1975).
- [26] W. Liptay, B. Dumbacher, H. Weisenberger, Z. Naturforsch. A 23, 1601 (1968).
- [27] K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, F. Bohlmann, Justus Liebigs Ann. Chem. 661, 1 (1963); K. Dimroth, C. Reichardt, ibid. 727, 93 (1969); C. Reichardt, ibid. 752, 64 (1971).
- [28] K. Dimroth, C. Reichardt, Z. Anal. Chem. 215, 344 (1966); Z. B. Maksimović, C. Reichardt, A. Špirić, ibid. 270, 100 (1974): $E_{\text{r}}(30)$ -Werte für binäre Lösungsmittelgemische.
- [29] C. Reichardt, K. Dimroth, Fortschr. Chem. Forsch. 11, 1 (1968).
- [30] S. Dähne, F. Shoh, K.-D. Nolte, R. Radeglia, Ukr. Khim. Zh. (Russ. Ed.) 41, 1170 (1975); Chem. Abstr. 84, 43086j (1976).
- [31] K. H. Meyer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47, 826 (1914); 53, 1410 (1920); 54, 579 (1921).
- [32] E. L. Eliel, Supplement to Pure Appl. Chem. 1971, 219ff.; E. L. Eliel, O. Hofer, J. Am. Chem. Soc. 95, 8041 (1973).
- [33] J. Llor, M. Cortijo, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1977, 1111.
- [34] V. Gutmann, E. Wöhner, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 2, 257 (1966); V. Gutmann, A. Scherhauser, Monatsh. Chem. 99, 335 (1968).
- [35] E. Grunwald, S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. 70, 846 (1948); A. H. Fainberg, S. Winstein, ibid. 78, 2770 (1956).
- [36] Vgl. hierzu auch T. W. Bentley, P. v. R. Schleyer, Adv. Phys. Org. Chem. 14, 2 (1977).
- [37] S. G. Smith, A. H. Fainberg, S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. 83, 618 (1961).
- [38] M. Gielen, J. Nasielski, J. Organomet. Chem. 1, 173 (1963); 7, 273 (1967).
- [39] Y. Drouard, D. Decroocq, Bull. Soc. Chim. Fr. 1969, 2972.
- [40] C. Lassau, J. C. Jungers, Bull. Soc. Chim. Fr. 1968, 2678.
- [41] J. A. Berson, Z. Hamlet, W. A. Mueller, J. Am. Chem. Soc. 84, 297 (1962).
- [42] Vgl. hierzu auch B. Blankenburg, H. Fiedler, M. Hampel, H. G. Hauthal, G. Just, K. Kahlert, J. Korn, K.-H. Müller, W. Pritzkow, Y. Reinhold, M. Röllig, E. Sauer, D. Schnurpfeil, G. Zimmermann, J. Prakt. Chem. 316, 804 (1974).
- [43] E. M. Kosower, J. Am. Chem. Soc. 80, 3253 (1958); E. M. Kosower, M. Mohammad, ibid. 90, 3271 (1968); 93, 2713 (1971); J. Phys. Chem. 74, 1153 (1970).
- [44] L. G. S. Brooker, A. C. Craig, D. W. Heseltine, P. W. Jenkins, L. L. Lincoln, J. Am. Chem. Soc. 87, 2443 (1965).
- [45] J.-E. Dubois, A. Bienvenue, J. Chim. Phys. 65, 1259 (1968).
- [46] D. Walter, J. Prakt. Chem. 316, 604 (1974).
- [47] W. Walter, O. H. Bauer, Justus Liebigs Ann. Chem. 1977, 421.
- [48] M. J. Kamlet, J. L. Abboud, R. W. Taft, J. Am. Chem. Soc. 99, 6027 (1977); 99, 8325 (1977).
- [49] S. Brownstein, Can. J. Chem. 38, 1590 (1960).
- [50] A. Allerhand, P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 85, 371 (1963); 86, 5709 (1964).
- [51] A. G. Burden, G. Collier, J. Shorter, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1976, 1627.
- [52] I. A. Koppel, A. I. Paju, Reakts. Sposobn. Org. Soedin. 11, 121 (1974); Chem. Abstr. 82, 42805q (1975).
- [53] B. R. Knauer, J. J. Napier, J. Am. Chem. Soc. 98, 4395 (1976).
- [54] Vgl. hierzu auch O. W. Kolling, Anal. Chem. 49, 591 (1977).
- [55] R. W. Taft, G. B. Klingsmith, E. Price, I. R. Fox, Preprints of papers presented at the Symposium on LFE Correlations. Durham/N. C., Oktober 1964, S. 265ff.
- [56] Eine Liste von P -Werten findet man bei C. D. Ritchie in J. F. Coetzee, C. D. Ritchie: Solute-Solvent Interactions. Marcel Dekker, New York 1969, Bd. 1, Tabelle 4-13, S. 281.
- [57] U. Mayer, V. Gutmann, W. Gerger, Monatsh. Chem. 106, 1235 (1975); 108, 489 (1977).
- [58] C. Reichardt, E. Harbusch, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [59] W. Liptay, Angew. Chem. 81, 195 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 177 (1969).
- [60] A. Schweig, Angew. Chem. 84, 1074 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 1033 (1972).
- [61] M. F. Nicol, Appl. Spectrosc. Rev. 8, 183 (1974); Chem. Abstr. 82, 9412m (1975).
- [62] K. D. Nolte, S. Dähne, Adv. Mol. Relaxation Interaction Processes 10, 2991 (1977); Chem. Abstr. 87, 151529b (1977).
- [63] T. G. Beaumont, K. M. C. Davis, J. Chem. Soc. B 1968, 1010: Dichlormethan/Acetonitril-Gemische.
- [64] W. Koehler, P. Froelich, R. Radeglia, Z. Phys. Chem. (Leipzig) 242, 220 (1969): Aceton/1,4-Dioxan/ und Tetrahydrofuran/Wasser-Gemische.
- [65] K. Tamura, Y. Ogo, T. Imoto, Bull. Chem. Soc. Jpn. 46, 2988 (1973): Nitrobenzol/Benzol-Gemische.
- [66] E. M. Kosower, H. Dodiuk, K. Tanizawa, M. Ottolenghi, N. Orbach, J. Am. Chem. Soc. 97, 2167 (1975): 1,4-Dioxan/Wasser-Gemische.
- [67] K. Dimroth, C. Reichardt, A. Schweig, Justus Liebigs Ann. Chem. 669, 95 (1969).
- [68] K. Tamura, Y. Ogo, T. Imoto, Chem. Lett. (Tokyo) 1973, 625; K. Tamura, T. Imoto, Bull. Chem. Soc. Jpn. 48, 369 (1975).
- [69] H. C. Andersen: Sämtliche Märchen. Winkler-Verlag, München 1974; Complete Fairy-Tales and Stories. Gollant, London 1974.
- [70] M. J. Kamlet, J. L. Abboud, R. W. Taft, J. Am. Chem. Soc. 99, 8325 (1977).
- [71] V. Gutmann: Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solvents. Springer, Wien 1968; Coord. Chem. Rev. 18, 225 (1976).
- [72] M. J. Kamlet, R. W. Taft, J. Am. Chem. Soc. 98, 377, 2886 (1976).
- [73] H. Kwart, P. A. Silver, J. Org. Chem. 40, 3019 (1975); H. Kwart, T. H. Lilley, ibid. 43, 2374 (1978).
- [74] S. Uejii, M. Kitadai, Bull. Chem. Soc. Jpn. 50, 2819 (1977).
- [75] L. M. Jackman, B. C. Lange, Tetrahedron 33, 2737 (1977).
- [76] N. Tokura, T. Nagai, S. Takenaka, T. Oshima, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1974, 337; N. Tokura, S. Takenaka, Kagaku No Ryoiki 31, 622 (1977); Chem. Abstr. 89, 41582x (1978).
- [77] M. Bohle, W. Kollecker, D. Martin, Z. Chem. 17, 161 (1977).
- [78] F. W. Fowler, A. R. Katritzky, R. J. D. Rutherford, J. Chem. Soc. B 1971, 460.
- [79] I. A. Koppel, V. A. Pal'm, Reakts. Sposobn. Org. Soedin. 8, 291 (1971); Org. React. (USSR) 8, 296 (1971); Chem. Abstr. 76, 28418k (1972).
- [80] T. M. Krygowski, W. R. Fawcett, J. Am. Chem. Soc. 97, 2143 (1975); Austr. J. Chem. 28, 2115 (1975); Can. J. Chem. 54, 3283 (1976).
- [81] R. C. Dougherty, Tetrahedron Lett. 1975, 385.
- [81a] U. Mayer, Monatsh. Chem. 109, 421, 775 (1978).
- [82] T. M. Krygowski, W. R. Fawcett, Can. J. Chem. 53, 3622 (1975); J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1977, 2033.
- [83] F. P. Ballistreri, E. Maccarone, G. Musumarra, G. A. Tomaselli, J. Org. Chem. 42, 1415 (1977).
- [84] I. A. Koppel, A. Paju, Reakts. Sposobn. Org. Soedin. 11, 139 (1974); Chem. Abstr. 82, 42806r (1975).
- [85] A. Arcoria, V. Librandio, E. Maccarone, G. Musumarra, G. A. Tomaselli, Tetrahedron 33, 105 (1977).
- [85a] E. Maccarone, A. Mamo, Gazz. Chim. Ital. 108, 101 (1978).
- [86] N. B. Chapman, M. R. J. Dack, D. J. Newman, J. Shorter, R. Wilkinson, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1974, 962; A. G. Burden, N. B. Chapman, H. F. Duggua, J. Shorter, ibid. 1978, 296.
- [87] J. J. Delpuech, Tetrahedron Lett. 1965, 2111.
- [88] A. J. Parker, Chem. Rev. 69, 1 (1969).
- [89] R. H. Erlich, A. I. Popov, J. Am. Chem. Soc. 93, 5620 (1971).
- [90] L. Červený, J. Bartoň, V. Nevrklá, V. Růžička, Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 42, 3325 (1977).
- [91] G. Heublein, P. Hallpap, J. Draffen, Z. Chem. 14, 309 (1974); G. Heublein, R. Wondraczek, Makromol. Chem. 178, 1853 (1977).