

## Untersuchung dynamischer Gleichgewichte mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie, I.

Die Anwendung der *Hoffmann-Forsén*-Methode zur kinetischen Analyse der Neutralisation organischer *Lewisäuren*

Ernst Haslinger und Peter Wolschann

Institut für Organische Chemie,  
Universität Wien, A-1090 Wien, Österreich,  
Institut für Theoretische Chemie und Strahlenchemie,  
Universität Wien, A-1090 Wien, Österreich

(*Ein gegangen 22. Dezember 1977. Angenommen 4. Januar 1978*)

*Investigation of Dynamic Equilibria by NMR. I. Application of the Hoffmann-Forsén Method for Kinetic Analysis of the Neutralisation of Organic Lewis Acids*

An experiment for the investigation of the kinetics of reversible slow chemical reactions (0.1-10 s) using the *Overhauser* effect, together with automatic dataprocessing is described.

### Einleitung

Die kinetische Analyse chemischer Reaktionen mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie erfolgt meistens über die Messung der Linienform der Absorptionssignale der Kerne, die an einem dynamischen Gleichgewicht beteiligt sind. Durch Bestimmung der transversalen Relaxationszeit  $T_2$  können Geschwindigkeitskonstanten relativ schneller reversibler Reaktionen gemessen werden. Bei langsamem chemischen Austauschprozessen vom Typ  $A \rightleftharpoons B$ , bei denen beide Spezies getrennt im NMR-Spektrum beobachtbar sind, lässt sich die Kinetik mit Hilfe des *Overhauser*-effektes in einem Doppelresonanzexperiment studieren. *Overhauser*-effekte sind Intensitätsänderungen von Kernresonanzlinien bei Anwesenheit eines Hochfrequenzstörfeldes, wobei die wohl bekannteste Anwendung die Konformations- und Konformationsuntersuchung in Molekülen ist.

Bei Anlegen eines starken Hochfrequenzstörfeldes bei der Resonanzfrequenz eines magnetischen Kernes in  $A$  wird die Störung der

Spinverteilung auf das entsprechende Signal von  $B$  mit der Zeitkonstanten der chemischen Reaktion übertragen. Wenn die mittlere Lebensdauer des magnetischen Kerns in  $A$  und  $B$  mit den longitudinalen Relaxationszeiten vergleichbar ist, wird die Intensität des Absorptionssignales des Kerns in  $B$  nach Einschalten der Störung geschwächt, wobei die Angleichung an die neue Spingleichgewichtslage einem exponentiellen Zeitgesetz gehorcht. Aus der Zeitkonstante dieser Exponentialfunktion läßt sich die chemische Relaxationszeit bestimmen. Ebenso kann die Wiedereinstellung der ursprünglichen Magnetisierung nach Abschalten des Störfeldes zur Auswertung herangezogen werden. Diese von *Hoffman* und *Forsén* entwickelte Methode<sup>4</sup> wurde zur Untersuchung von intermolekularen Protonenaustauschprozessen<sup>3</sup> und konformativen Beweglichkeiten von Molekülen wie z. B. 18-Annulen<sup>5</sup>, oder Decalin<sup>6</sup> angewendet. Gleichzeitig zur chemischen Relaxationszeit lassen sich auch die longitudinalen Relaxationszeiten bestimmen, was jedoch durch die Entwicklung der Fourier-Transform-Spektroskopie, bei der  $T_1$  unmittelbar gemessen werden kann, von geringer Bedeutung ist.

In der vorliegenden Arbeit wurde die *Hoffman-Forsén*-Methode leicht modifiziert (die Erfassung und Verwertung der Daten erfolgte über einen Zwischenspeicher mit Hilfe einer Rechenanlage\*) und zum Studium der Neutralisationsreaktion der Benzylidenmeldrumsäure verwendet.

#### Theoretische Grundlagen<sup>4</sup>

Ein magnetischer Kern, der z. B. durch chemischen Austausch reversibel zwei nichtäquivalente Positionen  $A$  und  $B$  einnehmen kann, hat in einem Spinzustand eine Lebensdauer  $\tau_{1A}$  bzw.  $\tau_{1B}$  die durch folgende Gleichung beschrieben werden kann:

$$\tau_{1A}^{-1} = T_{1A}^{-1} + \tau_A^{-1}$$

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in einem bestimmten Spinzustand in  $A$  setzt sich also aus einem Beitrag der longitudinalen Relaxationszeit in  $A$ ,  $T_{1A}$ , und der mittleren Lebensdauer des Kernes in  $A$ ,  $\tau_A$ , zusammen. Eine analoge Gleichung gilt für  $\tau_{1B}$ .

Die für chemischen Austausch modifizierten *Blochschen* Gleichungen geben die Zeitabhängigkeit der entsprechenden  $z$ -Magnetisierung in  $A$  wie folgt wieder:

$$\frac{d M_z^A}{d t} = \frac{M_0^A}{T_{1A}} - \frac{M_z^A}{\tau_{1A}} + \frac{M_z^B}{\tau_B}$$

\* Eine ähnliche Datenverarbeitung erfolgt auch bei der Auswertung von Temperatursprung- und Stopped-Flow-Experimenten<sup>9</sup>.

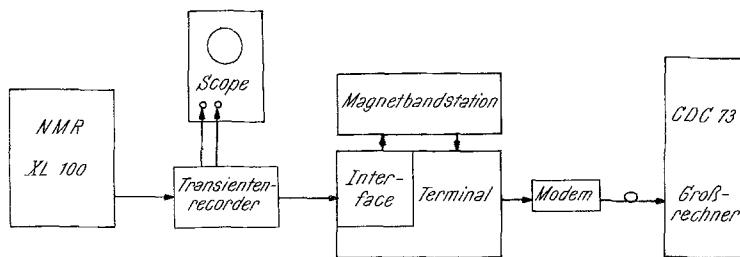


Abb. 1. Blockschema für die Versuchsanordnung zur Aufnahme und Verarbeitung der Kernresonanzdaten

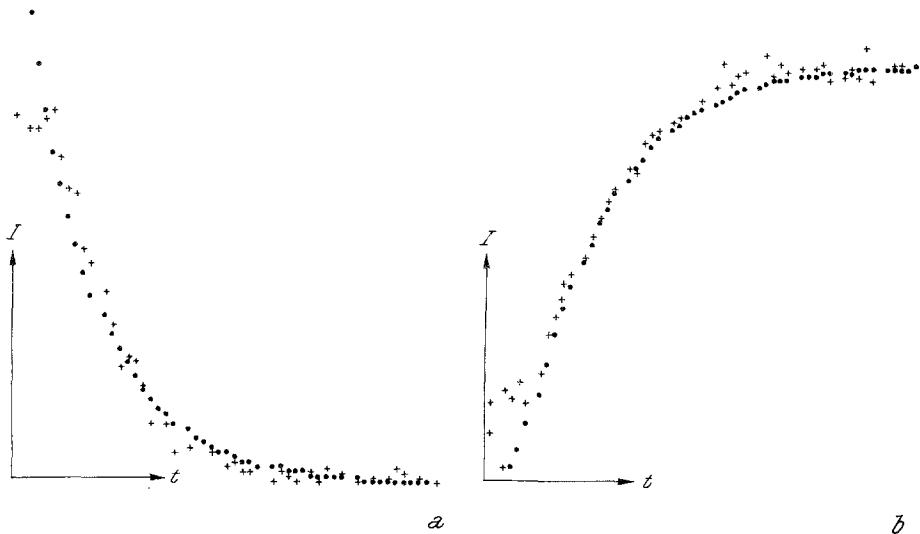


Abb. 2. Zeitliche Änderung der Linienintensität. *a* Nach Einschalten der Störung, *b* nach Abschalten der Störung. + Meßwerte, ● berechnete Werte

Wird  $M_z^B$  durch ein Hochfrequenzstörfeld  $H_2$  auf das Signal von  $B$  zum Verschwinden gebracht, erhält man als Lösung für die Differentialgleichung die Zeitabhängigkeit von  $M_z^A$ :

$$M_z^A = M_0^A \left[ C \cdot \exp \left( -\frac{t}{\tau_{1A}} \right) + \frac{\tau_{1A}}{T_{1A}} \right]$$

Die Konstante  $C$  wird zu  $\tau_{1A}/T_{1A}$  durch die Randbedingung  $M_z^A(t=0) = M_0^A$  festgelegt.

Durch Messung der zeitlichen Änderung von  $M_z^A$  nach Einschalten von  $H_2$  wird der Exponent  $\tau_{1A}$  bestimmt. Das Intensitätsverhältnis des Signals von  $A$  im gestörten Zustand ( $t > 5 T_{1B}$ ) zum ungestörten Signal ergibt:

$$\frac{M_z^A(t = \infty)}{M_0^A} = \frac{\tau_{1A}}{T_{1A}}$$

Das gleiche Experiment kann mit der entsprechenden Resonanzlinie von  $B$  durchgeführt werden. Man erhält dann alle vier für diesen Prozeß charakteristischen Zeitkonstanten:  $T_{1A}$ ,  $\tau_A$ ,  $T_{1B}$  und  $\tau_B$ .

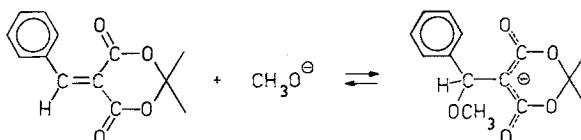
Bei reversiblem Austausch zwischen zwei Positionen  $A$  und  $B$  sind die Geschwindigkeitskonstanten  $k_A$  und  $k_B$  eines chemischen Gleichgewichts daraus direkt bestimmbar:

$$A \xrightleftharpoons[k_B]{k_A} B \quad \tau_A^{-1} = k_A \quad \tau_B^{-1} = k_B$$

Nach Abschalten der Störung stellt sich die ursprüngliche Gleichgewichtsmagnetisierung wieder ein. Die zeitliche Einstellung dieses Gleichgewichtes gehoreht keinem einfachen Exponentialgesetz und kann nur als Summe zweier Exponentialfunktionen, die alle vier Zeitkonstanten enthält, dargestellt werden. Eine Synthese dieser Zeitabhängigkeit der Magnetisierung kann als zusätzliche Kontrolle für das vorhin beschriebene Experiment herangezogen werden.

### Meßtechnik und Ergebnisse

Die Kondensation von Benzaldehyd mit dem cyclischen Malonsäure—Aceton—Acylal (4,6-Dioxo-5-benzyliden-2,2-dimethyl-1,3-Meldrumsäure) liefert eine Verbindung, die durch eine elektronenarme stark polarisierte C—C-Doppelbindung befähigt ist, in einem reversiblen Schritt Basen zu addieren<sup>7,8</sup>.



Die NMR-Signale des olefinischen Protons der Benzylidenmeldrumsäure  $H_A$  und des entsprechenden Protons des korrespondierenden Anions  $H_B$  sind lagemäßig stark verschieden und eignen sich daher besonders für die Anwendung der beschriebenen Doppelresonanzmethode.

Die Messungen wurden auf einem XL 100-Kernresonanzspektrometer im CW-Mode durchgeführt. Die Beobachtung der entsprechenden Absorptionslinie erfolgte wie in der INDOR-Spektroskopie durch kontinuierliche Bestrahlung mit einem hinreichend schwachen Hochfrequenzfeld ( $H_1$ ), so daß Sättigungseffekte vermieden wurden. Das Störfeld ( $H_2$ ) wurde entsprechend stark gewählt, um eine spontane Äquilibrierung der Spinniveaus zu erreichen. Um die zeitliche Intensitätsänderung unbeeinflußt von elektronischen Ansprechzeiten verfolgen zu können, wurde das RC-Filter sehr klein gehalten, was jedoch das Signal-Rauschverhältnis ungünstig beeinflußt. Aus diesem Grund wurden Meßröhren mit 12 mm Durchmesser verwendet. Die Intensitätsänderung wurde als Analogsignal am Kernresonanzgerät abgegriffen und auf einem Transientenrecorder (Biomation 805 Waveform Recorder), einem schnellen 2K-Zwischenspeicher registriert. Von dort wurden die Daten über ein Interface digitalisiert, auf ASCII-Symbole convertiert und auf Magnetband gespeichert. Nach Eingabe zusätzlicher Parameter, wie z. B. die Zeitbasis, erfolgte die Übertragung der Meßpunkte auf eine Großrechenanlage mit Hilfe eines Terminals (Silent 700 ASR, Electronic Data Terminal, Texas Instruments) (Abb. 1). Die Exponentialfunktion wurde mittels eines FORTRAN-Programmes einem vollständigem Least-Square-Fit unterzogen; theoretische und gemessene Punkte wurden zusätzlich in einem Plot miteinander verglichen (Abb. 2).

Tabelle 1. Ergebnisse einiger Doppelresonanzexperimente mit Benzylidenmel-drumsäure ( $\tau$ ,  $T$  in s)

Exp.-Nr.	$\tau_{1A}$	$T_{1A}$	$\tau_A$	$\tau_{1B}$	$T_{1B}$	$\tau_B$	$\tau_A/\tau_B$	Integrationsverhältnis $B/A$
1	1,45	5,14	2,03	1,03	3,72	1,44	1,41	1,47
2	0,86	5,63	0,854	1,19	3,54	1,79	0,48	0,59
3	0,73	5,34	0,846	1,05	3,84	1,45	0,58	0,61

Die beiden chemischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_A$  und  $k_B$  gehorchen im Gleichgewicht folgender Bedingung

$$k_A \cdot c_A = k_B \cdot c_B:$$

es gilt daher

$$\frac{k_B}{k_A} = \frac{c_A}{c_B}$$

wobei das Verhältnis  $c_A/c_B = K$  (Gleichgewichtskonstante) aus der Integration bestimmt werden kann (Tab. I). Die Geschwindigkeitskonstante  $k_A$  ist abhängig vom pH-Wert der Lösung, da die Geschwindigkeit des bimolekularen Additionsschrittes  $\vec{v}$  eine Funktion der Methylatkonzentration ist:

$$\vec{v} = k_A \cdot c_A = \vec{k} \cdot c_A \cdot c_C$$

Die Konzentration an Methylat  $c_C$  lässt sich aus dem pK-Wert der Benzylidenmeldrumsäure, der Protolysekonstanten des Methanols und dem Verhältnis der Konzentration des Lewissäureanions  $c_{LS^-}$  und der Konzentration an freier Lewissäure  $c_{LS}$  nur sehr ungenau berechnen:

$$\text{pH} = \text{pK} + \log \frac{c_{LS^-}}{c_{LS}}$$

Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  lässt sich daher nur abschätzen, und zwar zu  $k \cong 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Die Geschwindigkeitskonstante des wesentlich langsameren Dissoziationschrittes ist naturgemäß unabhängig vom pH-Wert und beträgt  $k = 0,64 \text{ s}^{-1}$ . Der Gesamtmechanismus der Neutralisationsreaktion, der bei niedrigen pH-Werten über Zwischenprodukte abläuft, wird an anderer Stelle wiedergegeben werden<sup>9</sup>.

### Dank

Die Autoren danken Herrn Dr. C. Tortschanoff für seine wertvolle experimentelle Unterstützung beim Zustandekommen dieser Arbeit und Herrn Prof. P. Schuster für Diskussion.

### Literatur

- <sup>1</sup> S. Forsén und R. A. Hoffman, J. Chem. Phys. **40**, 1189 (1964).
- <sup>2</sup> S. Forsén und R. A. Hoffman, Acta Chem. Scand. **17**, 1787 (1963).
- <sup>3</sup> S. Forsén und R. A. Hoffman, J. Chem. Phys. **39**, 2892 (1963).
- <sup>4</sup> a) J. H. Noggle und R. E. Schirmer, The Nuclear Overhauser Effect. New York-London: Acad. Press. 1971; b) J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Vol. 1. Oxford: Pergamon Press. 1966.
- <sup>5</sup> I. C. Calder, P. J. Garratt und F. Sondheimer, Chem. Commun. **1967**, 41.
- <sup>6</sup> B. E. Mann, J. Magn. Res. **21**, 137 (1976).
- <sup>7</sup> F. Kunz, P. Margaretha und O. E. Polansky, Chimia **24**, 165 (1970).
- <sup>8</sup> P. Schuster, A. Stephen, O. E. Polansky und F. Wessely, Mh. Chem. **99**, 1246 (1968).
- <sup>9</sup> P. Schuster, C. Tortschanoff und P. Wolschann, in Vorbereitung.