

TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER KERNRESONANZSPEKTREN VON  
ORGANISCHEN LEWISSÄUREN IN PYRIDIN

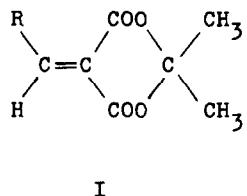
P. Margaretha, J. Leitich und O.E. Polansky

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-d<sub>5</sub> zeigen mit abnehmender Temperatur eine Verlagerung des Signals des olefinischen Protons zu höheren Feldstärken.



- Ia:  $R = (\text{CH}_3)_2\text{CH}-$   
b:  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$   
c:  $\text{C}_6\text{H}_5-$   
d:  $p-\text{CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4-$   
e:  $p-(\text{CH}_3)_2\text{N-C}_6\text{H}_4-$

In Abb. 1 sind die  $\delta$ -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

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

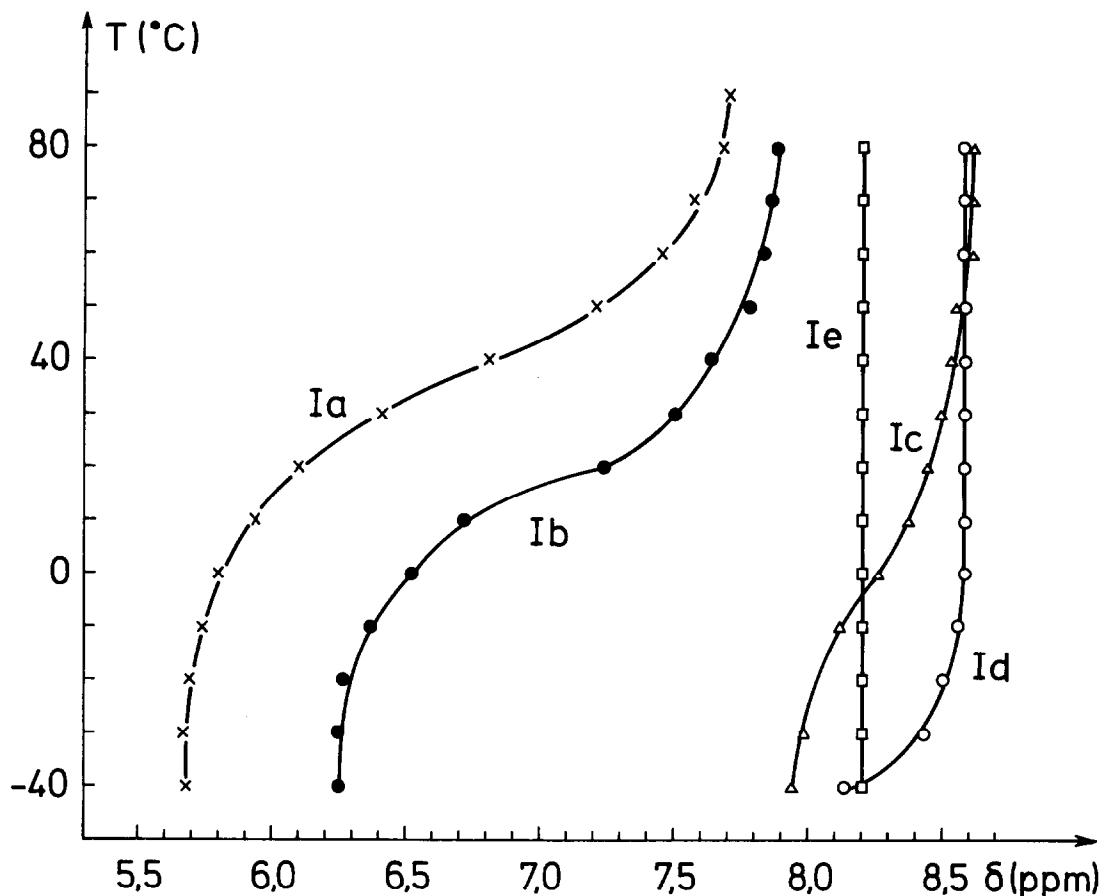
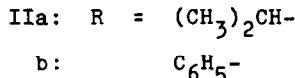
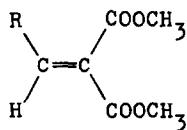


Abbildung 1

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 Lewissäureeigenschaften aufweisen; in Tab. 1 sind diese Meßdaten zusammengefaßt.



II

Tabelle 1

 $\delta$  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  $\delta_{\text{diss}}$ -Wert für jede Temperatur entsprechend kompensiert werden.

Nach Umformung der von ABRAHAM angegebenen Gleichung<sup>2</sup>

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

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  $\Delta G_{298}$  und  $T_{(K=1)}$  ermittelt (Tab. 2).

Tabelle 2

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

\* berechnet aus den Mittelwerten von  $\Delta H$  und  $\Delta S$

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 Verbindungen<sup>1</sup> gegenüber Ic im Einklang steht. Der Unterschied der Reaktionsenthalpien, nicht jedoch der freien Reaktionsenthalpien, der Verbindungen Ia und Ib entspricht weitgehend dem Unterschied ihrer  $p_{K_L^1}$ -Werte<sup>1</sup>; dies ist auf den hier vorliegenden Reaktionsentropieunterschied zurückzuführen, der vermutlich sterischen Ursprungs ist.

Experimenteller Teil: Die Verbindungen I wurden nach den Literaturangaben<sup>3</sup> 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)