

Experimentelle und theoretische Untersuchungen intermolekularer Protonenselbstaustauschreaktionen in aprotischen Lösemitteln

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
(mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich)
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Herrn Dipl. Chem. Rainer Heun

geb. am 30.07.1967 in Burgsteinfurt

Gutachter:

1. Prof. Dr. Martin Goez
2. PD Dr. Rudolf Friedemann
3. Prof. Dr. Hans-Heinrich Limbach

Halle (Saale), 28. November 2003

urn:nbn:de:gbv:3-000005858

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000005858>]

Publikationsliste

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden vorab veröffentlicht.

Artikel:

1. M. Goetz and R. Heun: Proton Self-Exchange of *para*-Substituted *N,N*-Dimethylanilines and Their Conjugate Acids in Aprotic Solvents
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **102**, 560-566 (1998)
2. M. Goetz und R. Heun: Wie hängt die intrinsische Barriere intermolekularer Protonenübertragungen von Molekülparametern ab?
Angew. Chem. **110**, 3225-3228, (1998)
englische Version: *Angew. Chem. Int. Ed.* **37**, 3052-3054, (1998)
3. M. Goetz and R. Heun: Reference Deconvolution in the Frequency Domain
J. Magn. Res. **136**, 69-75 (1999)

Vorträge:

1. R. Heun und M. Goetz: Untersuchungen intermolekularer Protonenselbstaustauschreaktionen in aprotischen Lösemitteln
Bunsentagung, Darmstadt, Mai 1997
2. M. Goetz and R. Heun: Investigations of intermolecular proton self-exchange reactions in aprotic solvents by dynamic NMR spectroscopy
Deutsche Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie „Hydrogen Transfer: Experiment and Theory“, Berlin, September 1997

Hiermit versichere ich, daß ich die vorliegende Dissertation selbständig und ohne fremde Hilfe verfaßt, nur die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Überblick	1
2	Theoretische Grundlagen des Protonentransfers	4
2.1	Marcus-Theorie	4
2.2	Das Prinzip der unvollkommenen Synchronisation	8
3	Das AA'BB' Spinsystem	14
3.1	Der Hamiltonoperator	14
3.2	Die Spinfunktionen	15
3.3	Darstellung des Hamiltonoperators als Matrix	16
3.3.1	Vereinfachung der Matrix	18
3.4	Die Dichtematrix	21
3.5	Darstellung im Liouvillerraum	23

4 Ergebnisse und Diskussion	27
4.1 Auswahl der untersuchte Systeme	27
4.1.1 Austauschende Spezies	27
4.1.2 Gegenion zum Aniliniumion	29
4.1.3 Lösemittel	29
4.2 Akquisition und Auswertung der NMR-Daten	30
4.2.1 Statische spektrale Parameter	30
4.2.2 Dynamische Spektren	33
4.2.3 Bestimmung der bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten	36
4.2.4 Bestimmung der Aktivierungsparameter	39
4.3 Austauschgeschwindigkeiten und Aktivierungsparameter in Acetonitril	41
4.3.1 Fehleranalyse	41
4.4 Vergleich mit dem Elektronenselbstaustausch	45
4.5 Lösemittelleffekte	47
4.6 Isotopeneffekte	49
4.7 Reaktionsmechanismus	50
4.7.1 Ausschluß des indirekten Protonentransfers	51
4.7.2 Ausschluß starker Wasserstoffbrückenbindungen	51
4.7.3 Ausschluß von Assoziations- und Dissoziationsgleichgewichten	54
4.8 Erklärung der intrinsische Aktivierungsbarriere durch ein „Valence Bond Configuration Mixing“-Modell	57

5	Methodische Neuentwicklungen	63
5.1	Referenzdekonvolution in der Frequenzdomäne	63
5.1.1	Einleitung	63
5.1.2	Mathematische Grundlagen	67
5.1.3	Bestimmung der Korrekturfunktion	70
5.1.4	Parameter und ihre Optimierung	75
5.1.5	Beispiele	78
5.2	Verbesserung der Ansatzmethode für NMR-Proben mit extrem niedrigem Wassergehalt	84
6	Zusammenfassung und Ausblick	87
A	Experimentelle Details	89
A.1	Chemikalien	89
A.2	Probenbereitung	89
A.3	NMR-Spektren	93

Kapitel 1

Einleitung und Überblick

Protonentransferreaktionen gehören zu den wichtigsten Reaktionstypen überhaupt. Sie sind Teilschritte in den bedeutendsten biochemischen Prozessen, wie z. B. der Photosynthese, und sie spielen bei allen säure- oder basekatalysierten industriellen Prozessen eine Rolle. Darüber hinaus sind sie von großem prinzipiellen Interesse, da es sich beim Protonentransfer um einen der einfachsten und grundlegendsten Reaktionstypen handelt, von seiner Bedeutung her vergleichbar mit dem Elektronentransfer [1–6]. Auch konzeptuell weisen diese beiden Reaktionstypen mancherlei Gemeinsamkeiten auf, da die beiden leichtesten chemischen Teilchen übertragen werden und die gesamten strukturellen Veränderungen nicht sehr groß sind.

Zur theoretischen Beschreibung beider Reaktionstypen gut etabliert ist, daß der wesentliche Parameter zur Beschreibung der Beziehung zwischen Thermodynamik und Kinetik, d. h. zwischen der Triebkraft der Reaktion $-\Delta G^\ominus$ und der Aktivierungsbarriere ΔG^\ddagger , die sogenannte intrinsische Barriere ΔG_0^\ddagger ist, welche die Aktivierungsbarriere für die (oft hypothetische) Reaktion mit ΔG^\ominus gleich null darstellt [29–31].

Dennoch besteht ein wesentlicher Unterschied im theoretischen Verständnis, wenn man nach den Faktoren fragt, die diese Schlüsselgröße ΔG_0^\ddagger bestimmen. Hier zeigt sich eine fundamentale Lücke im Kenntnisstand beim Protonentransfer. Während ΔG_0^\ddagger beim Elektronentransfer aus Molekülgeometrien, Kraftkonstanten und Ladungsdichten zahlenmäßig vorhergesagt werden kann [32, 33], existiert für den Protonentransfer kein einfach handzuhabendes

theoretisches Modell, um die intrinsische Barriere zu berechnen, und man weiß viel zu wenig darüber, durch welche Molekülparameter ΔG_0^\ddagger bestimmt wird [7–14].

Zwar gibt es ausführliche Studien zu multiplen intermolekularen bzw. intramolekularen Protonenselbstaustauschreaktionen, bei denen kein Ladungstransfer stattfindet [18], von größerer praktischer Bedeutung ist aber der intermolekulare Transfer eines einzelnen Protons. Auch hierzu gibt es Untersuchungen [19], die jedoch zum größten Teil in protischen Lösemitteln durchgeführt wurden. Wie seit den wegweisenden Studien von Manfred Eigen bekannt ist, kann in diesen Medien der Protonentransfer aber nicht nur direkt, sondern auch indirekt, d. h. unter Beteiligung des Lösemittels, erfolgen („Relay-Mechanismus“) [74]. Der indirekte Reaktionsweg tritt hingegen in aprotischen Lösemitteln nicht auf. Daher ist die Untersuchung des Protonentransfers in aprotischen Lösemitteln sehr viel besser geeignet, das Verständnis über die Faktoren, die die intrinsische Barriere bestimmen, voranzutreiben. Hierzu existieren bisher jedoch nur wenige Berichte in der Literatur [20–27] und diese wurden fast ausschließlich in einem Lösemittel (Dimethylsulfoxid) und ohne Untersuchung der Temperaturabhängigkeit durchgeführt. Diese Arbeit möchte daher durch eine *systematische* Untersuchung der Kinetik des Protonentransfers, einschließlich der Temperaturabhängigkeit (Seite 41) sowie der Lösemittel- (Seite 47) und Isotopeneffekte (Seite 49), einen Beitrag leisten, die Lücke im Verständnis dieses elementaren Prozesses zu schließen. Dazu wurde die Substanzgruppe der *para*-substituierten Dimethylaniline (Seite 27) gewählt, die es gestattet, den Einfluß von elektronischen Faktoren abgekoppelt von sterischen Effekten zu studieren.

Die sich aus dem Marcusansatz ergebende Beziehung zwischen der freien Reaktionsenthalpie ΔG^\ominus , der freien Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger und der intrinsischen Barriere ΔG_0^\ddagger einer Serie homologer Protonentransferreaktionen ist experimentell gut verifiziert [28] und könnte zur Bestimmung von ΔG_0^\ddagger ausgenutzt werden. Untersuchungen zur Abhängigkeit der intrinsischen Barriere von der Temperatur, vom Solvens und von Isotopeneffekten, die von fundamentaler Bedeutung für das theoretische Verständnis des Protonentransfers sind, würden nach dieser Methode aber eine Vielzahl von Messungen erforderlich machen. Auch müßte jeweils die Größe ΔG^\ominus temperatur- und lösungsmittelabhängig bestimmt werden. Die dynamische NMR-Spektroskopie (DNMR) eröffnet dagegen die Möglichkeit, *Selbstaustauschreaktionen* $\text{BH}^+ + \text{B} \rightleftharpoons \text{B} + \text{BH}^+$ einer Säure BH^+ mit ihrer konjugierten Base B zu verfolgen. Hier sind die Edukte und die Produkte der Reaktion identisch, die freie Reaktionsenthalpie ist daher gleich null und es ist möglich, *direkt* die intrinsische Barriere zu messen. Diese Vorgehensweise wurde gewählt, da sie nicht nur ökonomischer ist als die

übliche – nämlich die Marcustheorie zu benutzen, um ΔG_0^\ddagger aus den Aktivierungsbarrieren einer Serie homologer Kreuzreaktionen zu berechnen — sondern vor allem auch verlässlicher, weil sie die mit der Bestimmung von ΔG^\ominus verbundenen Schwierigkeiten umgeht, d. h. die Probleme der Azidität in einem nichtwässrigen Lösemittel. Aufnahme und Auswertung der dynamischen NMR-Spektren sind ab Seite 30 beschrieben.

Die hohen Anforderungen, welche die präzise Messung der Geschwindigkeit des Protonen-selbstaustausches stellen, haben methodische Neuentwicklungen bei der Präparation von NMR-Proben mit einem extrem niedrigen Wassergehalt (Seite 84) und für die Aufarbeitung der dynamischen NMR-Spektren zur kinetischen Auswertung notwendig gemacht. Für letzteres wurde ein Algorithmus zur Referenzdekonvolution entwickelt, der die Verwendung von Multiplettsignalen als Referenz gestattet (Seite 63).

Die erhaltenen Ergebnisse für die intrinsischen Aktivierungsparameter werden kritisch diskutiert, sowohl im Bezug auf die Größe der Meßfehler (Seite 41) als auch hinsichtlich der Frage, ob der direkte Protonentransfer wirklich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei den Untersuchungen ist (Seite 50). Außerdem werden die Werte mit den Aktivierungsparametern des Elektronenselbstaustausches verglichen (Seite 45) und die intrinsische Aktivierungsbarriere mittels eines „Valence Bond Configuration Mixing“-Modell (Seite 57) quantitativ erklärt.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen des Protonentransfers

2.1 Marcus-Theorie

Die Marcus-Theorie ist ursprünglich für den Elektronentransfer entwickelt worden [29], wurde aber später auch erfolgreich auf den Transfer von Protonen angewendet [30].

Marcus baute mit seinen Überlegungen auf die Arbeiten von Libby [34] auf. Dieser führte das Franck-Condon-Prinzip, das besagt, daß sich die Atomkerne aufgrund ihrer um mehr als drei Größenordnungen höheren Masse (bezogen auf das Elektron) während des Elektronenübergangs in einem stationären Zustand befinden, in die Theorie des Elektronentransfers ein. Libby erkannte, daß die Solvensmoleküle nicht genügend Zeit haben, sich während des Elektronentransfers zu reorganisieren und nahm an, daß daher die Produkte in einer ungünstigen Umgebung hoher Energie gebildet werden. Auf diese Weise konnte Libby den experimentell gefundenen schnelleren Elektronentransfers zwischen großen komplexen und damit nur schwach solvatisierten Ionen (z. B. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$) gegenüber kleinen, stark solvatisierten Ionen (z. B. $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) qualitativ erklären.

Marcus bemerkte, daß durch diese Annahme der Energieerhaltungssatz verletzt wird, da dieser fordert, daß die Energie der Edukte direkt vor und der Produkte direkt nach dem Elektronentransfer für eine Dunkelreaktion gleich sein muß. Marcus folgerte, daß daher *vor* dem

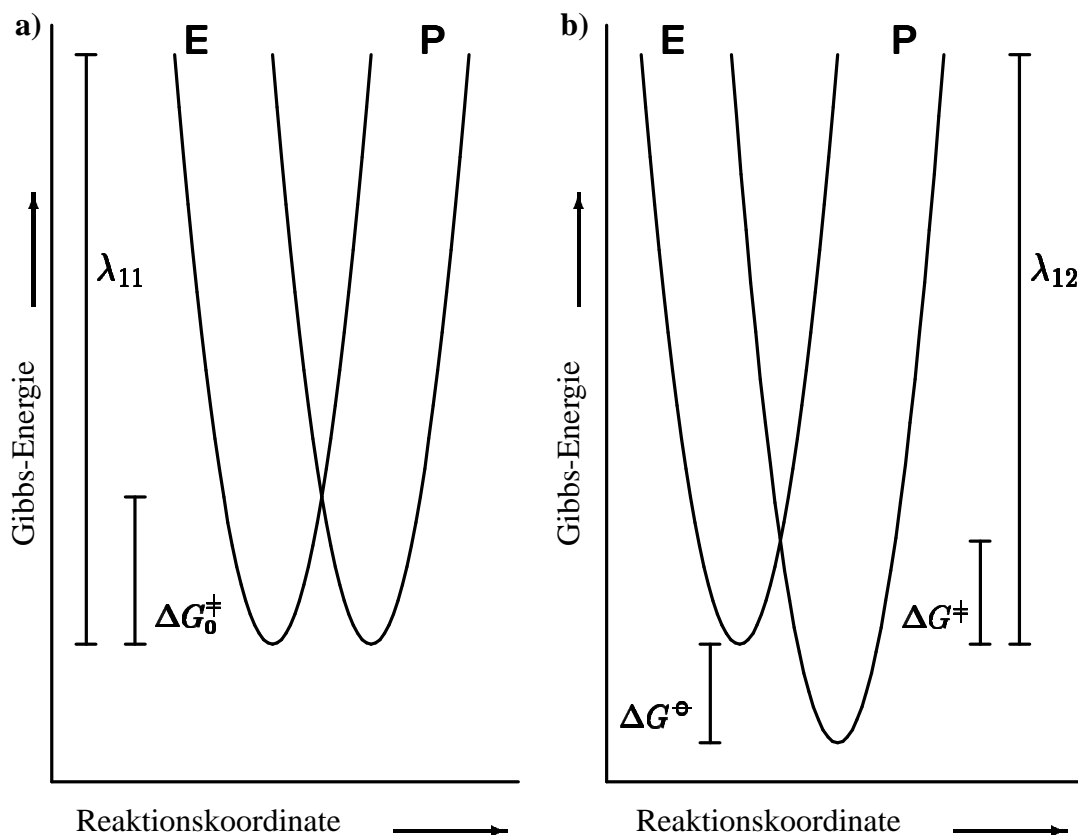


Abbildung 2.1: Darstellung der Gibbs-Energien der Edukte (E) und der Produkte (P) mit ihrer jeweiligen Umgebung als Funktion der Reaktionskoordinate. Die Darstellung zeigt a) einen degenerierten und b) einen exergonischen Elektronentransfer. Weitere Erläuterungen im Text.

Elektronentransfer Fluktuationen von Kernkoordinaten, sowohl in den Orientierungskoordinaten der Solvensmoleküle als auch in den inneren Koordinaten der Edukte, deren Werte sich in den Edukten und Produkten unterscheiden, nötig sind, damit diese Kernkoordinaten Werte annehmen, die sowohl dem Franck-Condon-Prinzip als auch dem Energieerhaltungssatz gehorchen. Nach dem Elektronentransfer führt ein Relaxationsprozeß dann wieder zu einem (neuen) Gleichgewichtsensemble.

Betrachtet man die Potentialhyperflächen der Edukte und Produkte, so schneiden sich diese (wenn man die den Elektronentransfer bewirkende elektronische Kopplung vernachlässigt). Auf der Schnittfläche sind die Orts- und Impulskoordinaten sowie die Energie der Edukte und Produkte gleich und damit der Elektronentransfer unter Beachtung der beiden oben

genannten Prinzipien möglich. Vor dem Elektronentransfer muß daher durch Fluktuationen der Kernkoordinaten diese Schnittfläche erreicht werden. Da jedoch beim Elektronentransfer viele Hunderte einzelner Koordinaten wichtig sein können, führte Marcus das Modell der „kleinen Auslenkung“ ein, nach dem jede hypothetische Änderung der Reaktanden eine dazu proportionale Änderung der dielektrischen Polarisierung des Lösemittels hervorruft [35]. Mit diesem Ansatz war es möglich, die Reaktion in einfacher Weise durch parabolische Gibbs-Energie-Kurven zu beschreiben (Abbildung 2.1). Die Energie, die benötigt werden würde, um die Kernkonfiguration der Edukte so zu verzerren, daß sie der Konfiguration der Produkte entspricht, ist die Reorganisationsenergie λ . Graphisch ist λ der vertikale Abstand zwischen dem Fußpunkt und dem Punkt der Eduktkurve, dessen Projektion den Fußpunkt der Produktkurve schneidet.

Für eine thermoneutrale Selbstaustauschreaktion (Abbildung 2.1 a) ist die Aktivierungsbarriere ΔG^\ddagger identisch mit der intrinsischen Aktivierungsbarriere ΔG_0^\ddagger und ergibt sich durch die parabolische Kurvenform unmittelbar aus der Reorganisationsenergie λ_{11} ,

$$\Delta G^\ddagger \equiv \Delta G_0^\ddagger = \frac{\lambda_{11}}{4} \quad . \quad (2.1)$$

Rein aus geometrischen Überlegungen ergibt sich auch für Kreuzreaktionen (Abbildung 2.1 b) die Aktivierungsbarriere ΔG^\ddagger aus der Reorganisationsenergie λ_{12} ¹. Diese kann dabei in guter Näherung aus den Reorganisationsenergien λ_{11} und λ_{22} der jeweiligen Selbstaustauschreaktionen berechnet werden [35].

$$\Delta G^\ddagger = \frac{\lambda_{12}}{4} \left(1 + \frac{\Delta G^\ominus}{\lambda_{12}} \right)^2 \quad (2.2)$$

$$\text{mit } \lambda_{12} \cong \frac{\lambda_{11} + \lambda_{22}}{2} \quad (2.3)$$

¹Prinzipiell müssen noch die sogenannten Arbeitsterme w^E und w^P berücksichtigt werden. Diese geben die Energie an, die notwendig ist, um die Edukte zusammenzubringen bzw. die Produkte zu trennen:

$$\Delta G^\ddagger = \frac{\lambda_{12}}{4} \left(1 + \frac{\Delta G^\ominus + w^P - w^E}{\lambda_{12}} \right)^2 \quad .$$

Sie sind wichtig, wenn zwischen den Edukten oder Produkten Coulombwechselwirkungen bestehen, können andernfalls jedoch vernachlässigt werden.

Für den Elektronentransfer ist dabei eine Zerlegung der Reorganisationsenergie in einen inneren Anteil λ_i und einen äußeren Anteil λ_o möglich,

$$\lambda = \lambda_i + \lambda_o \quad . \quad (2.4)$$

Der innere Anteil beschreibt die Geometrieänderung der Reaktanden. Er kann mit den aus Infrarotspektren erhältlichen Kraftkonstanten der Normalschwingungen der Edukte f_j^E und Produkte f_j^P durch Summation über alle sich während der Reaktion ändernden Normalkoordinaten Δq_j berechnet werden [32],

$$\lambda_i = \sum_j \frac{f_j^E \cdot f_j^P}{f_j^E + f_j^P} (\Delta q_j)^2 \quad . \quad (2.5)$$

Für Schwingungsmoden j , für die $h\nu_j \gg 2kT$ ist, muß noch ein Korrekturterm hinzugefügt werden, der Tunneleffekte berücksichtigt [36].

Der äußere Anteil λ_o beschreibt die Reorganisation der Solvenshülle. Betrachtet man das Lösemittel als Kontinuum und die Reaktanden als zwei leitende Kugeln mit den Durchmessern a_1 und a_2 und einem Abstand d ihrer Mittelpunkte, so ergibt sich [29]

$$\lambda_o = \frac{N_A(z e)^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} - \frac{1}{d} \right) \cdot \gamma \quad , \quad (2.6)$$

$$\text{mit } \gamma = \frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon} \quad .$$

Dabei ist N_A die Avogadro'sche Zahl, z die Ladungszahl, e die Elementarladung, ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums, n der Brechungsindex und ϵ die Dielektrizitätszahl des Lösemittels. Die äußere Reorganisationsenergie ist damit direkt proportional dem Polarisationsparameter γ des Lösemittels. Die Berechnungen können verfeinert werden, wenn man die Moleküle als leitende Ellipsoide betrachtet [37], was ihrer Gestalt oftmals näherkommt, die Moleküle in zwei oder drei Kugeln mit unterschiedlicher Partialladung unterteilt [38] oder sie mit einem Multisphärenmodelle beschreibt [33].

Damit ist die Reorganisationsenergie bzw. die Aktivierungsbarriere für den Elektronentransfer aus Molekül- und Lösemittelparametern berechenbar.

Die Marcus-Theorie, insbesondere die $\Delta G^\ominus - \Delta G_0^\ddagger$ -Beziehung und die Kreuzrelation, wurde auch erfolgreich auf Protonentransferreaktionen angewendet. Da die Übertragung von Protonen eine stärkere elektronische Wechselwirkung voraussetzt, sind sich schneidende parabolische Gibbs-Energiekurven aber nicht gut zur Beschreibung der Reaktion geeignet. Marcus konnte jedoch mit Hilfe des semi-empirischen „Bindungsenergie-Bindungsordnung“-Modells [39] für die Aktivierungsbarriere beim Protonentransfer einen einfachen Ausdruck analog zu Gleichung 2.2 aufstellen für den Fall, daß

$$|\Delta G^\ominus| \leq 4 \Delta G_0^\ddagger \quad (2.7)$$

ist [30]. Aber auch für die Fälle, in denen Gleichung 2.7 nicht gilt, konnte Marcus modifizierte Gleichungen ableiten [30]. Der inverse Bereich, in dem beim Elektronentransfer mit zunehmender Triebkraft der Reaktion die Aktivierungsbarriere wieder zunimmt, ist dagegen beim Protonentransfer nicht erreichbar. Und im Gegensatz zum Elektronentransfer existiert für den Protonentransfer noch kein einfaches Modell zur Berechnung der Reorganisationsenergie λ .

2.2 Das Prinzip der unvollkommenen Synchronisation

Ziel des von Bernasconi und anderen entwickelten Prinzips der unvollkommenen Synchronisation [9–17] ist es, auch für den Protonentransfer Aussagen über die Höhe der intrinsischen Aktivierungsbarriere ΔG_0^\ddagger auf Grund molekularer Daten treffen zu können. Ausgangspunkt der Theorieentwicklung ist die Erkenntnis, daß chemische Reaktionen durch die traditionelle zweidimensionale Auftragung der Änderung der freien Reaktionsenthalpie ΔG^\ominus entlang einer Reaktionskoordinate nicht angemessen beschrieben werden können. Denn selbst bei einer elementaren Reaktion wie dem Protonentransfer sind mehrere Prozesse gleichzeitig beteiligt (beispielsweise Bindungsbildung bzw. -bruch, (De)-Solvatisierung, Entwicklung bzw. Verlust von Resonanzstabilisierung) und die Frage des Reaktionsfortschritts hängt davon ab, welchen Prozeß man als Reaktionskoordinate wählt. Um diesem Rechnung zu tragen, kann man den Reaktionsverlauf mit Energieoberflächen, die auf zwei Reaktionsvariablen basieren (More O’Ferrall-Jencks Diagramme), darstellen. Abbildung 2.2 zeigt ein solches Diagramm am Beispiel der von Bordwell [40, 41] untersuchte Deprotonierung von Phenylnitromethan. In der linken unteren Ecke sind die Edukte, in der Ecke rechts oben die Produkte

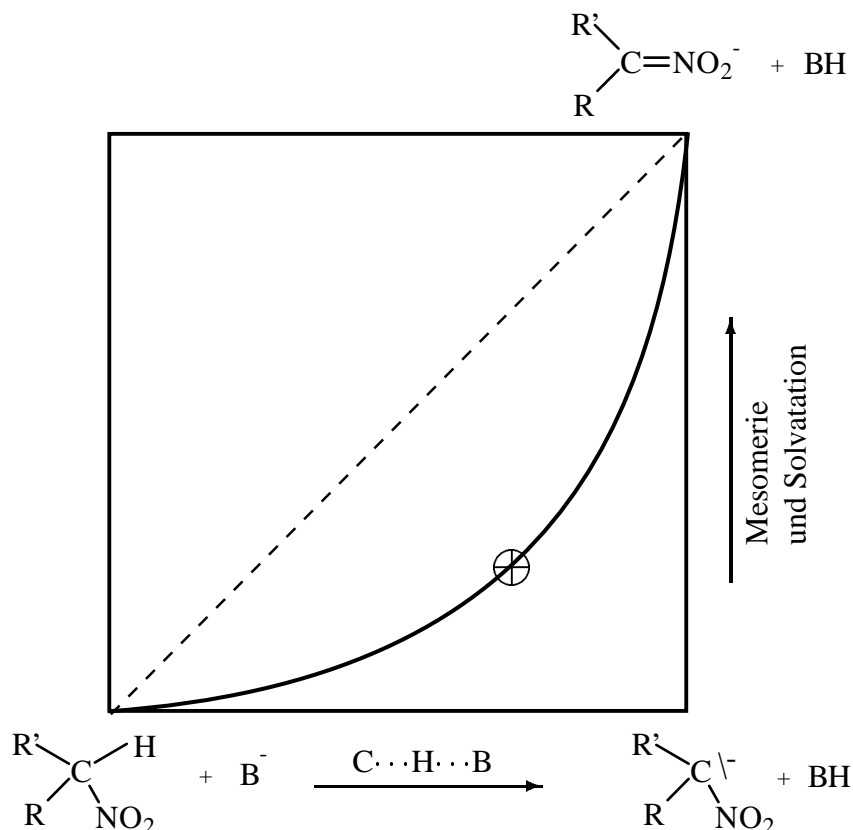


Abbildung 2.2: More O'Ferrall-Jencks Diagramm für die Deprotonierung von Phenyl-nitromethan. Die Kurve zeigt die Reaktionskoordinate, \oplus kennzeichnet den Übergangszustand. Weitere Erläuterungen im Text.

dargestellt. Rechts unten ist eine (hypothetische) Grenzstruktur angegeben, bei der die negative Ladung am sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatom lokalisiert ist. Die horizontale Achse gibt den Fortschritt des Hauptprozesses, d. h. der Übertragung des Protons an, die vertikale Achse den Grad der Ladungsdelokalisierung in die Nitrogruppe und die Solvataion. Die gestrichelte Linie ist die Reaktionskoordinate für den (theoretischen) Fall, daß die beiden Prozesse synchron verlaufen. Wenn die Entwicklung der Mesomeriestabilisierung zeitlich verzögert gegenüber dem Protonentransfer abläuft (was die wirkliche Situation widerspiegelt [17, 40, 41]), zeigt die durchgezogene Kurve die Reaktionskoordinate. Am Übergangszustand (\oplus) sind dann die beiden Prozesse unterschiedlich weit fortgeschritten („unausgeglichener“ Übergangszustand [42, 43]). Diese nicht synchrone Entwicklung der beiden Prozesse bedeutet ein Ungleichgewicht und führt daher immer zu einer Destabilisierung des Übergangszustandes. Daraus läßt sich das „Prinzip der unvollkommenen Synchronisation“

(„principle of non-perfect synchronization“, PNS) [16] formulieren: Ein produktstabilisierender Faktor, der sich spät auf der Reaktionskoordinate entwickelt oder ein eduktstabilisierender Faktor, der früh verloren geht, führt zu einem Ansteigen der Aktivierungsbarriere bzw. einer Reduktion der Reaktionsgeschwindigkeit. „Früh“ bzw. „spät“ bezieht sich dabei auf den Hauptprozeß, d. h. auf die Bildung bzw. den Bruch von Bindungen oder den Transfer von Ladung.

Der Einfluß der beiden Prozeßvariablen auf den Verlauf der Reaktionskoordinate läßt sich separieren und durch Brønstedkoeffizienten beschreiben. Der Brønstedkoeffizient, der als Variable für das Fortschreiten des Hauptprozesses dient, kann dabei bestimmt werden, indem man einen Reaktanden variiert, dessen Umsetzung keine Mesomerie oder ungewöhnliche Solvation mit sich bringt [44]. In dem gewählten Beispiel der Deprotonierung von C-H aziden Verbindungen mit Aminen (B) entspricht dies der Variation der Basenstärke der Amine (Abbildung 2.2, horizontale Achse), was zu der Brønstedgleichung

$$\log k_1 = \log k_0 + \beta_B \log K_1 \quad (2.8)$$

führt. β_B beschreibt daher den Reaktionsfortschritt in Bezug auf die Übertragung des Protons.

Verändert man im nächsten Schritt (bei gleichem Amin) die Stärke des π -Akzeptors (z. B. -CN statt -NO₂) in der C-H aziden Verbindung, so bewirkt dies eine Änderung der Säurestärke und damit der Gleichgewichtskonstanten K_1 der Reaktion. Wie sehr sich dadurch die Geschwindigkeitskonstante k_1 der Reaktion ändert, hängt davon ab, wie weit sich die Mesomeriestabilisierung im Übergangszustand entwickelt hat:

$$\delta \log k_1^{mes} = \lambda_{mes} \delta \log K_1^{mes} \quad . \quad (2.9)$$

Die Variation dieses Reaktanden ist daher geeignet zur Bestimmung des Brønstedkoeffizienten, der den Reaktionsfortschritt bezüglich Mesomerie und Solvation beschreibt. Zur Unterscheidung zu den Änderungen in K_1 und k_1 durch Variation desamins wird das Suffix *mes* verwendet.

Verallgemeinert auf einen beliebigen Faktor f mißt λ_f bei Produkten, wie weit f im Übergangszustand entwickelt ist und bei Edukten, wie weit f im Übergangszustand bereits abgebaut wurde. Die Änderung der Gleichgewichtskonstanten $\delta \log K_1^f$, die durch den Faktor f

bewirkt wird (im Vergleich zu einer Referenzreaktion, bei welcher der Faktor f entweder keinen Einfluß oder einen unterschiedlichen Wert hat), ist über die beiden Brønstedkoeffizienten λ_f und β_B verknüpft mit der Änderung der intrinsischen Geschwindigkeitskonstanten $\delta \log k_0^f$ (die Geschwindigkeitskonstante der Selbstaustauschreaktion) [15]

$$\delta \log k_0^f = (\lambda_f - \beta_B) \delta \log K_1^f \quad , \quad (2.10)$$

was äquivalent ist zu

$$\delta \Delta G_0^\ddagger f = (\lambda_f - \beta_B) \delta \Delta G^\ominus f \quad . \quad (2.11)$$

Das Prinzip der unvollkommenen Synchronisation ermöglicht damit eine quantitative Korrelation zwischen der intrinsische Aktivierungsbarriere ΔG_0^\ddagger , der Steigung von Brønstedauftragungen und der Thermodynamik von Protonentransferreaktionen sowie auf qualitativen Ebene die Vorhersage der Wirkung molekularer Parameter auf die intrinsische Aktivierungsbarriere ΔG_0^\ddagger [15]:

- ΔG_0^\ddagger wird durch einen elektronenziehenden Substituenten erniedrigt, durch einen elektronenschiebenden erhöht.
- Solvation ist immer verzögert gegenüber der Änderung der Bindungen und vergrößert daher ΔG_0^\ddagger .
- Mesomeriestabilisierung entwickelt sich immer spät (Produkte) bzw. wird immer früh verloren (Edukte) und führt deshalb zu einem höheren ΔG_0^\ddagger .

Um zumindest semiquantitative Vorhersagen von ΔG_0^\ddagger treffen zu können, gibt es Ansätze zur Abschätzung von λ_f in Gleichung 2.11 [13, 14]. Diese seien am Beispiel von $\lambda_f = \lambda_{mes}$, d. h. für den Fall eines unausgeglichenen Übergangszustandes durch sich spät entwickelnde Mesomeriestabilisierung dargestellt. Gleichung 2.12 zeigt schematisch den Übergangszustand der Deprotonierung einer C-H-aziden Verbindung durch eine Base B.

$$\left[\begin{array}{ccccccc} \delta_B^\ddagger & & & & \delta_C^\ddagger & & \delta_Y^\ddagger \\ & & & & | & & \\ B & \cdots & H & \cdots & C & \cdots & Y \\ & & & & | & & \end{array} \right]^\ddagger \quad (2.12)$$

δ_B^\ddagger , δ_C^\ddagger und δ_Y^\ddagger bezeichnen die Partialladungen im Übergangszustand. Dabei ist, wie man leicht sieht, $|\delta_B^\ddagger| = |\delta_C^\ddagger + \delta_Y^\ddagger|$. Die einfachste Annahme für den Anteil von δ_B^\ddagger , der dabei auf δ_Y^\ddagger entfällt, d. h. den Grad der Delokalisierung, ist, daß dieser proportional zur C-Y π -Bindungsordnung ist und daß die C-Y π -Bindungsordnung wiederum proportional zu δ_B^\ddagger ist. Dies bedeutet eine quadratische Abhängigkeit für δ_Y^\ddagger von δ_B^\ddagger ,

$$\delta_Y^\ddagger \propto (\delta_B^\ddagger)^2 \quad . \quad (2.13)$$

Kresge, der dieses Modell vorgeschlagen hat [45], wies allerdings bereits in der selben Publikation darauf hin, daß die Proportionalität von δ_Y^\ddagger zur π -Bindungsordnung bzw. der π -Bindungsordnung zu δ_B^\ddagger eine zu große Vereinfachung sein könne, da beispielsweise die Ladungsdelokalisation eine stärkere funktionale Abhängigkeit von der π -Bindungsordnung haben könne. Für den allgemeinen Fall wird Gleichung 2.13 daher zu

$$\delta_Y^\ddagger \propto (\delta_B^\ddagger)^n \quad . \quad (2.14)$$

Löst man Gleichung 2.14 für die Produkte, in denen die Ladung der Base +1 ist, so erhält man $\delta_Y \propto (\delta_B)^n = 1$ und damit δ_Y als Proportionalitätskonstante zur Gleichung 2.14,

$$\delta_Y^\ddagger = \delta_Y (\delta_B^\ddagger)^n \quad . \quad (2.15)$$

λ_{mes} aus Gleichung 2.11 ist ein Maß dafür, wie sehr die Mesomeriestabilisierung der Produkte bereits im Übergangszustand ausgeprägt ist und ist definiert durch $\delta\Delta G^{\ddagger mes} / \delta\Delta G^{\ominus mes}$. Unter der Annahme, daß sowohl im Übergangszustand als auch in den Produkten die Mesomeriestabilisierung proportional zur Partialladung auf Y ist (d. h. $\delta\Delta G^{\ddagger mes} \propto \delta_Y^\ddagger$ und $\delta\Delta G^{\ominus mes} \propto \delta_Y$), erhält man

$$\lambda_{mes} = \frac{\delta_Y^\ddagger}{\delta_Y} \quad . \quad (2.16)$$

Setzt man δ_B^\ddagger gleich dem Brønstedkoeffizienten β_B [14], so ergibt sich aus Gleichung 2.16 in Verbindung mit Gleichung 2.15

$$\lambda_{mes} = (\delta_B^\ddagger)^n = (\beta_B)^n \quad (2.17)$$

und Gleichung 2.11 geht über in

$$\delta \Delta G_0^{\ddagger mes} = [(\beta_B)^n - \beta_B] \delta \Delta G^{\ominus mes} \quad . \quad (2.18)$$

Bernasconi testete Gleichung 2.18 für verschiedene Protonentransferreaktionen [13]. Dazu verglich er $\delta \Delta G^{\ominus mes}$ -Werte, die mit Gleichung 2.18 berechnet wurden mit solchen, die auf einem unabhängigen Weg bestimmt wurden. Mit Werten zwischen 2 und 3 für den Exponenten n erhielt er dabei eine vernünftige Übereinstimmung.

Kapitel 3

Das AA'BB' Spinsystem

Die aromatischen Protonen der in dieser Arbeit untersuchten *para*-substituierten *N,N*-Dimethylaniline bilden ein AA'BB' Spinsystem. Die quantenmechanischen Grundlagen zur Berechnung des NMR-Spektrums dieses Spinsystemes sollen daher hier besprochen werden. Die Observablen in der NMR-Spektroskopie sind die Übergangsfrequenzen F_{ik} und die zugehörigen Übergangintensitäten A_{ik} . Diese ergeben sich aus den Eigenwerten und Eigenfunktionen des Hamiltonoperators $\hat{\mathcal{H}}$.

3.1 Der Hamiltonoperator

Der Hamiltonoperator für hochaufgelöste Kernresonanzspektren in Flüssigkeiten hat die Form [46, S. 9]

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_i \left(\nu_i \hat{I}_{z_i} + \sum_{j < i} J_{ij} \hat{I}_i \cdot \hat{I}_j \right) \quad . \quad (3.1)$$

Dabei ist \hat{I} der Operator für den Kernspin, ν_i die Larmorfrequenz des Kernes i und J_{ij} die Kopplungskonstante zwischen den Kernen i und j . Der erste Term in Gleichung 3.1 beschreibt die Zeeman-Energie, der zweite die Spin-Spin Kopplungen. Die Notation AA'BB'

beschreibt, daß ein gleichzeitiges Vertauschen von A mit A' und B mit B' die Wechselwirkungen in dem Spinsystem nicht verändert. Dies bedeutet eine Beschränkung folgender NMR Parameter [47, S. 110]:

$$\begin{aligned}
 \nu_A &= \nu_{A'} \\
 \nu_B &= \nu_{B'} \\
 J_{AB} &= J_{A'B'} \\
 J_{AB'} &= J_{A'B}
 \end{aligned}
 \tag{3.2}$$

Damit kann der Hamiltonoperator (Gleichung 3.1) für das AA'BB' Spinsystem geschrieben werden als

$$\begin{aligned}
 \hat{\mathcal{H}} &= \nu_A \hat{F}_{z_A} + \nu_B \hat{F}_{z_B} + J_{AA'} \hat{\mathcal{I}}_A \cdot \hat{\mathcal{I}}_{A'} + J_{BB'} \hat{\mathcal{I}}_B \cdot \hat{\mathcal{I}}_{B'} \\
 &\quad + J_{AB} (\hat{\mathcal{I}}_A \cdot \hat{\mathcal{I}}_B + \hat{\mathcal{I}}_{A'} \cdot \hat{\mathcal{I}}_{B'}) + J_{A'B} (\hat{\mathcal{I}}_{A'} \cdot \hat{\mathcal{I}}_B + \hat{\mathcal{I}}_A \cdot \hat{\mathcal{I}}_{B'})
 \end{aligned}
 \tag{3.3}$$

$$\text{mit} \quad \hat{F}_{z_A} = \sum_i \hat{I}_{z_{A_i}} \quad \text{und} \quad \hat{F}_{z_B} = \sum_i \hat{I}_{z_{B_i}} \quad .
 \tag{3.4}$$

3.2 Die Spinfunktionen

Für ein System mit mehr als einem Spin kann ein vollständiger Satz von Basisfunktionen durch die Bildung aller linear unabhängigen Produkte der Basisfunktionen $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$ der einzelnen Spins gebildet werden. Vorteilhafter (s. Abschnitt 3.3.1.2) ist es jedoch, bei der Bildung der Spinfunktionen die Symmetrie des AA'BB' Systems zu berücksichtigen (vgl. Abbildung 3.1). Wegen der vertikalen Spiegelebene wird der Hamiltonoperator durch eine gleichzeitige Vertauschung von A mit A' und B mit B' nicht verändert. Durch Linearkombination der entsprechenden Produktfunktionen wird daher ein Satz von Basisfunktionen konstruiert, die entweder symmetrisch oder antisymmetrisch bezüglich der Spiegelung an der Symmetrieebene sind [47, S.142]. Diese sind in Tabelle 3.1 angegeben.

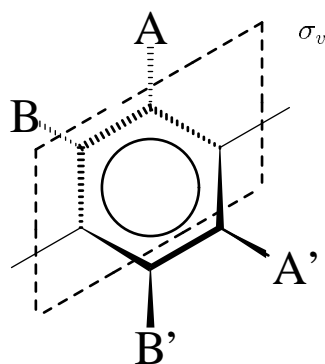


Abbildung 3.1: Symmetrie des AA'BB' Systems der *para*-substituierten *N,N*-Dimethylaniline. Die Symmetrieebene σ_v bezieht sich dabei im allgemeinen nur auf das Spinsystem, nicht auf das gesamte Molekül.

Spinfunktion	Symmetrie	Spinfunktion	Symmetrie
$\psi_1 = \alpha\alpha\alpha\alpha$	S	$\psi_9 = (\alpha\beta + \beta\alpha)(\alpha\beta + \beta\alpha)/2$	S
$\psi_2 = (\alpha\beta + \beta\alpha)\alpha\alpha/\sqrt{2}$	S	$\psi_{10} = (\alpha\beta + \beta\alpha)(\alpha\beta - \beta\alpha)/2$	A
$\psi_3 = \alpha\alpha(\alpha\beta + \beta\alpha)/\sqrt{2}$	S	$\psi_{11} = (\alpha\beta - \beta\alpha)(\alpha\beta + \beta\alpha)/2$	A
$\psi_4 = (\alpha\beta - \beta\alpha)\alpha\alpha/\sqrt{2}$	A	$\psi_{12} = (\alpha\beta + \beta\alpha)\beta\beta/\sqrt{2}$	S
$\psi_5 = \alpha\alpha(\alpha\beta - \beta\alpha)/\sqrt{2}$	A	$\psi_{13} = \beta\beta(\alpha\beta + \beta\alpha)/\sqrt{2}$	S
$\psi_6 = \beta\beta\alpha\alpha$	S	$\psi_{14} = (\alpha\beta - \beta\alpha)\beta\beta/\sqrt{2}$	A
$\psi_7 = \alpha\alpha\beta\beta$	S	$\psi_{15} = \beta\beta(\alpha\beta - \beta\alpha)/\sqrt{2}$	A
$\psi_8 = (\alpha\beta - \beta\alpha)(\alpha\beta - \beta\alpha)/2$	S	$\psi_{16} = \beta\beta\beta\beta$	S

Tabelle 3.1: Der durch Linearkombination der Produktspinfunktionen erhaltene vollständige Satz von Basisfunktionen für das AA'BB' System und ihre Symmetrie bezüglich der Spiegelung an der vertikalen Symmetrieebene (S = symmetrisch, A = antisymmetrisch). Die Reihenfolge der Terme in den Basisfunktionen entspricht AA'BB'.

3.3 Darstellung des Hamiltonoperators als Matrix

Wie jeder Operator kann der Hamiltonoperator bezüglich einer Basis (der Spinfunktionen) durch Ausdrücke der Art

$$\mathcal{H}_{kl} = \langle \psi_k | \hat{\mathcal{H}} | \psi_l \rangle \quad (k, l = 1 \dots 16) \quad (3.5)$$

dargestellt werden. Zur Berechnung der Matrixelemente wird der Spinoperator $\hat{\mathcal{I}}$ in seine drei Komponenten \hat{I}_x , \hat{I}_y und \hat{I}_z zerlegt. Deren Anwendung auf die Spinfunktionen $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$ führt zu [46, S. 12]

$$\begin{aligned} \hat{I}_x |\alpha\rangle &= 1/2 |\beta\rangle & \hat{I}_y |\alpha\rangle &= 1/2 i |\beta\rangle & \hat{I}_z |\alpha\rangle &= 1/2 |\alpha\rangle \\ \hat{I}_x |\beta\rangle &= 1/2 |\alpha\rangle & \hat{I}_y |\beta\rangle &= -1/2 i |\alpha\rangle & \hat{I}_z |\beta\rangle &= -1/2 |\beta\rangle \end{aligned} \quad (3.6)$$

Um die nicht reellen Funktionen, die aus der Anwendung von \hat{I}_y auf $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$ resultieren, zu vermeiden, werden die Operatoren \hat{I}_x und \hat{I}_y zu zwei neuen Operatoren kombiniert,

$$\hat{I}_+ = \hat{I}_x + i\hat{I}_y \quad \text{und} \quad \hat{I}_- = \hat{I}_x - i\hat{I}_y \quad , \quad (3.7)$$

deren Wirkung auf die Spinfunktionen aus Gleichung 3.6 abgeleitet werden kann,

$$\begin{aligned} \hat{I}_+ |\alpha\rangle &= 0 & \hat{I}_- |\alpha\rangle &= |\beta\rangle \\ \hat{I}_+ |\beta\rangle &= |\alpha\rangle & \hat{I}_- |\beta\rangle &= 0 \end{aligned} \quad (3.8)$$

Mit Hilfe der Leiteroperatoren \hat{I}_+ und \hat{I}_- (im Englischen als *raising* bzw. *lowering operators* bezeichnet) können die Produkte der Spinoperatoren $\hat{\mathcal{I}}$ umgeschrieben werden zu

$$\hat{\mathcal{I}}_i \cdot \hat{\mathcal{I}}_j = \hat{I}_{z_i} \hat{I}_{z_j} + 1/2 (\hat{I}_{+i} \hat{I}_{-j} + \hat{I}_{-i} \hat{I}_{+j}) \quad (3.9)$$

3.3.1 Vereinfachung der Matrix

Die Matrix des Hamiltonoperators für ein Spinsystem aus vier ^1H -Kernen besteht aus 256 Matrixelementen \mathcal{H}_{kl} ,

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} \mathcal{H}_{1,1} & \mathcal{H}_{1,2} & \cdots & \mathcal{H}_{1,16} \\ \mathcal{H}_{2,1} & \mathcal{H}_{1,2} & \cdots & \mathcal{H}_{2,16} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathcal{H}_{16,1} & \mathcal{H}_{16,2} & \cdots & \mathcal{H}_{16,16} \end{pmatrix} . \quad (3.10)$$

3.3.1.1 Vertauschbarkeit von $\hat{\mathcal{H}}$ und \hat{F}_z

Auch im allgemeinen Fall sind die Matrixelemente in Gleichung 3.10 nicht alle von null verschieden. Um dies zu zeigen, betrachten wir den Operator für die z-Komponente des Gesamtspins $\hat{F}_z = \hat{F}_{zA} + \hat{F}_{zB}$. Die Spinfunktionen sind Eigenfunktionen von \hat{F}_z . Seine Anwendung auf jene führt zu den dazugehörigen Eigenwerten, den magnetischen Quantenzahlen m . Damit ist

$$\langle \psi_k | \hat{\mathcal{H}} \hat{F}_z | \psi_l \rangle = m_l \langle \psi_k | \hat{\mathcal{H}} | \psi_l \rangle . \quad (3.11)$$

Unter Verwendung der Kommutatoren [48, S. 119]

$$[\hat{I}_z, \hat{I}_+] = \hat{I}_+ \quad [\hat{I}_z, \hat{I}_-] = -\hat{I}_- \quad [\hat{I}_+, \hat{I}_-] = 2\hat{I}_z \quad (3.12)$$

und den Gleichungen 3.3, 3.4 und 3.9 kann man leicht zeigen, daß $\hat{\mathcal{H}}$ und \hat{F}_z vertauschbar sind. Da \hat{F}_z außerdem hermitesch¹ ist, gilt weiterhin

¹Ein Operator \hat{O} heißt hermitesch oder selbstadjungiert, wenn er die Gleichung $\langle \psi | \hat{O} | \phi \rangle = \langle \psi | \hat{O} | \phi \rangle^* = \langle \hat{O} \psi | \phi \rangle$ erfüllt [48, S. 115].

m	Anzahl	Eigenfunktionen
2	1	ψ_1
1	4	$\psi_2, \psi_3, \psi_4, \psi_5$
0	6	$\psi_6, \psi_7, \psi_8, \psi_9, \psi_{10}, \psi_{11}$
-1	4	$\psi_{12}, \psi_{13}, \psi_{14}, \psi_{15}$
-2	1	ψ_{16}

Tabelle 3.2: Die Anzahl der Zustände mit der magnetischen Quantenzahl m im AA'BB' System und die Spinfunktionen (Bezeichnung nach Tabelle 3.1), die zu dem entsprechenden Eigenwert m von \hat{F}_z führen.

$$\begin{aligned}
 \langle \psi_k | \hat{\mathcal{H}} \hat{F}_z | \psi_l \rangle &= \langle \psi_k | \hat{F}_z \hat{\mathcal{H}} | \psi_l \rangle \\
 &= \langle \hat{F}_z \psi_k | \hat{\mathcal{H}} | \psi_l \rangle \\
 &= m_k \langle \psi_k | \hat{\mathcal{H}} | \psi_l \rangle \quad .
 \end{aligned} \tag{3.13}$$

Vergleicht man Gleichung 3.11 mit 3.13, ergibt sich die Beziehung

$$(m_k - m_l) \langle \psi_k | \hat{\mathcal{H}} | \psi_l \rangle = 0 \quad . \tag{3.14}$$

Das heißt, daß der Erwartungswert $\langle \psi_k | \hat{\mathcal{H}} | \psi_l \rangle$ null sein muß, wenn die Spinfunktionen ψ_k und ψ_l zu unterschiedlichen Eigenwerten von \hat{F}_z gehören. Die Anzahl der Spinfunktionen eines Spinsystemes, die zu dem gleichen Eigenwert von \hat{F}_z führen, ist durch die Binominalkoeffizienten gegeben [47, S.36]. Tabelle 3.2 zeigt die Werte für das AA'BB' System. Damit vereinfacht sich die Matrixdarstellung des Hamiltonoperators (Gleichung 3.10) erheblich. Die 16×16 Matrix zerfällt in die beiden Diagonalelemente $\mathcal{H}_{1,1}$ und $\mathcal{H}_{16,16}$ sowie zwei 4×4 Matrizen und eine 6×6 Matrix. Die übrigen 186 Matrixelemente sind null.

Diagonalelemente	Nebendiagonalelemente
$\mathcal{H}_{1,1} = \nu_A + \nu_B + (J_{AA'} + J_{BB'} + J_{AB} + J_{A'B})/2$	
$\mathcal{H}_{2,2} = \nu_B + (J_{AA'} + J_{BB'})/2$	$\mathcal{H}_{2,3} = (J_{AB} + J_{A'B})/2$
$\mathcal{H}_{3,3} = \nu_A + (J_{AA'} + J_{BB'})/2$	
$\mathcal{H}_{4,4} = \nu_B - (J_{AA'} - J_{BB'})/2$	$\mathcal{H}_{4,5} = -(J_{AB} - J_{A'B})/2$
$\mathcal{H}_{5,5} = \nu_A + (J_{AA'} - J_{BB'})/2$	
$\mathcal{H}_{6,6} = -\nu_A + \nu_B + (J_{AA'} + J_{BB'} - J_{AB} - J_{A'B})/2$	$\mathcal{H}_{6,8} = (J_{AB} - J_{A'B})/2$
$\mathcal{H}_{7,7} = \nu_A - \nu_B + (J_{AA'} + J_{BB'} - J_{AB} - J_{A'B})/2$	$\mathcal{H}_{7,8} = (J_{AB} - J_{A'B})/2$
$\mathcal{H}_{8,8} = -(J_{AA'} + J_{BB'})/2$	$\mathcal{H}_{8,9} = -(J_{AB} - J_{A'B})/2$
$\mathcal{H}_{9,9} = (J_{AA'} + J_{BB'})/2$	$\mathcal{H}_{6,9} = \mathcal{H}_{7,9} = (J_{AB} + J_{A'B})/2$
$\mathcal{H}_{10,10} = (J_{AA'} - J_{BB'})/2$	$\mathcal{H}_{10,11} = -(J_{AB} - J_{A'B})/2$
$\mathcal{H}_{11,11} = -(J_{AA'} - J_{BB'})/2$	
$\mathcal{H}_{12,12} = -\nu_B + (J_{AA'} + J_{BB'})/2$	$\mathcal{H}_{12,13} = (J_{AB} + J_{A'B})/2$
$\mathcal{H}_{13,13} = -\nu_A + (J_{AA'} + J_{BB'})/2$	
$\mathcal{H}_{14,14} = -(J_{AA'} - J_{BB'})/2$	$\mathcal{H}_{14,15} = -(J_{AB} - J_{A'B})/2$
$\mathcal{H}_{15,15} = -\nu_B - (J_{AA'} - J_{BB'})/2$	
$\mathcal{H}_{16,16} = \nu_A - \nu_B + (J_{AA'} + J_{BB'} + J_{AB} + J_{A'B})/2$	

Tabelle 3.3: Diagonalelemente und die von null verschiedenen Nebendiagonalelemente des Hamiltonoperators für das AA'BB' Spinsystem. Aufgrund der Symmetrie ist $\mathcal{H}_{kl} = \mathcal{H}_{lk}$.

3.4 Die Dichtematrix

Bereits in Abschnitt 3.2 wurde die Linearkombination der einfachen Produktspinfunktionen ϕ zur Konstruktion von symmetrieangepaßten Spinfunktionen ψ genutzt. Da die sechzehn Produktspinfunktionen für das AA'BB' System einen vollständigen Satz orthogonaler Funktionen bilden, kann man dies allgemein formulieren als

$$|\psi\rangle = \sum_{j=1}^{16} c_j |\phi_j\rangle \quad . \quad (3.17)$$

Für konstantes $|\psi\rangle$ sind die ϕ_j vollkommen zeitunabhängig; wenn sich ψ mit der Zeit ändert, so verändern sich die Koeffizienten c_j . Da die Produktpinfunktionen orthonormiert sind, d. h. $\langle\phi_j|\phi_j\rangle$ gleich eins und $\langle\phi_i|\phi_j\rangle_{i\neq j}$ gleich null ist, erhält man als Normierungsbedingung für ψ

$$\sum_{j=1}^{16} c_j c_j^* = 1 \quad . \quad (3.18)$$

Der Erwartungswert eines Operators \hat{O} ergibt sich aus

$$\langle\psi|\hat{O}|\psi\rangle = \sum_{i=1}^{16} \sum_{j=1}^{16} c_i^* c_j \langle\phi_i|\hat{O}|\phi_j\rangle \quad . \quad (3.19)$$

Auch wenn man die Wellenfunktion ψ wechselt, bleiben die Matrixelemente $\langle\phi_i|\hat{O}|\phi_j\rangle$ konstant. Der Erwartungswert hingegen verändert sich, da sich die Koeffizienten $c_i^* c_j$ ändern. Es ist daher naheliegend, einen Dichteoperator $\hat{\rho}$ einzuführen [50, S.157ff], der definiert ist durch

$$\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi| \quad , \quad (3.20)$$

mit den Matrixelementen

$$\rho_{ij} = \langle\phi_i|\hat{\rho}|\phi_j\rangle = \langle\phi_i|\psi\rangle\langle\psi|\phi_j\rangle = c_i c_j^* \quad . \quad (3.21)$$

Ein Vergleich von Gleichung 3.18 und 3.21 zeigt, daß die Spur der Dichtematrix $\text{Tr}\{\rho\}$ gleich eins ist. Vielfach ist man daran interessiert, den durchschnittlichen Erwartungswert eines Ensembles von Systemen zu berechnen. Auch in diesem Fall ändern sich die Matrixelemente $\langle\phi_i|\hat{O}|\phi_j\rangle$ nicht und die Beschreibung mit Hilfe der Dichtematrix ist weiterhin gültig, wenn man ihre Matrixelemente als Mittelwert aller Ensemblewerte definiert,

$$\rho_{ij} = \overline{c_i c_j^*} \quad . \quad (3.22)$$

Mit Hilfe der zeitabhängigen Schrödingergleichung,

$$i\hbar \frac{d}{dt} \psi = \hat{\mathcal{H}} \psi \quad , \quad (3.23)$$

und der Definitionsgleichung 3.20 für den Dichteoperator läßt sich dessen Zeitabhängigkeit berechnen.

$$\frac{d}{dt} \hat{\rho} = \left(\frac{d}{dt} |\psi\rangle \right) \langle \psi| + |\psi\rangle \left(\frac{d}{dt} \langle \psi| \right) = -\frac{i}{\hbar} [\hat{\mathcal{H}}, \hat{\rho}] \quad (3.24)$$

Diese Differentialgleichung wird als Liouville-von Neumann Gleichung bezeichnet und ist von zentraler Bedeutung für die Berechnung der Dynamik von quantenmechanischen Systemen [51, S. 12].

3.5 Darstellung im Liouvilleraum

Die im folgenden beschriebene einheitlichen Theorie zur Berechnung der Linienform von dynamischen NMR-Spektren wurde von Gerhard Binsch entwickelt [52–58] und beruht auf der Darstellung im Liouvilleraum. Die Dichtematrix kann in einen vollständigen Satz von Operatoren entwickelt werden. Da die Produktspinfunktionen des AA'BB' Spinsystems einen sechzehndimensionalen Hilbertraum aufspannen, existieren $16^2 = 256$ unabhängige Operatoren [51, S. 18], die ihrerseits einen Operatorraum aufspannen. In diesem sogenannten Liouvilleraum läßt sich Gleichung 3.24 formulieren als [57, S. 54]

$$\frac{d}{dt} \hat{\rho} = -i \hat{\mathcal{L}} \hat{\rho} \quad (3.25)$$

dabei ist

$$\hat{\mathcal{L}} = \hat{\mathcal{H}} \otimes \hat{\mathcal{E}} - \hat{\mathcal{E}} \otimes \hat{\mathcal{H}} \quad , \quad (3.26)$$

wobei $\hat{\mathcal{L}}$ den Liouvillesuperoperator, $\hat{\mathcal{E}}$ den Einheitsoperator im Hilbertraum und \otimes das direkte Produkt bezeichnet. Während die Eigenwerte des Hamiltonoperators die Energieniveaus des Systemes sind, führt die Berechnung der Eigenwerte des Liouvillesuperoperators zu den Differenzen zwischen den Energieniveaus, d. h. direkt zu den Übergangsfrequenzen und damit zu dem NMR Spektrum. Die 256×256 Matrixelemente des Liouvillesuperoperators erhält man aus dem direkten Produkt der Matrixdarstellungen von $\hat{\mathcal{H}}$ und $\hat{\mathcal{E}}$. Das direkte Produkt zweier Matrixen \mathcal{A} und \mathcal{B} ist definiert als [59]

$$\mathcal{A} \otimes \mathcal{B} = \begin{pmatrix} \mathcal{A}_{11} \cdot \mathcal{B} & \mathcal{A}_{21} \cdot \mathcal{B} & \dots & \mathcal{A}_{m1} \cdot \mathcal{B} \\ \mathcal{A}_{12} \cdot \mathcal{B} & \mathcal{A}_{22} \cdot \mathcal{B} & \dots & \mathcal{A}_{m2} \cdot \mathcal{B} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathcal{A}_{1n} \cdot \mathcal{B} & \mathcal{A}_{2n} \cdot \mathcal{B} & \dots & \mathcal{A}_{mn} \cdot \mathcal{B} \end{pmatrix}, \quad (3.27)$$

damit ergibt sich

$$\mathcal{L}_{\alpha\beta} = \mathcal{L}_{\mu\nu,\kappa\lambda} = \mathcal{H}_{\mu\kappa} \mathcal{E}_{\nu\lambda} - \mathcal{E}_{\mu\kappa} \mathcal{H}_{\nu\lambda}, \quad (3.28)$$

mit

$$\begin{aligned} \alpha &= 16 \cdot (\mu - 1) + \nu \\ \beta &= 16 \cdot (\kappa - 1) + \lambda \end{aligned}.$$

Dabei beziehen sich die Indizes $\alpha\beta$ direkt auf die Operatorbasis im Liouillerraum, die Indizes $\mu\nu, \kappa\lambda$ indirekt auf die Hilberträume. Zur Behandlung der Relaxation und des chemischen Austausches zwischen den beiden magnetischen Umgebungen muß man Gleichung 3.25 um einen Relaxationssuperoperator $\hat{\mathcal{R}}$ und einen geeigneten Austauschsuperoperator $\hat{\mathcal{X}}$ erweitern,

$$\frac{d}{dt} \hat{\rho} = (-i\hat{\mathcal{L}} + \hat{\mathcal{R}} + \hat{\mathcal{X}}) \hat{\rho}. \quad (3.29)$$

Für Spin 1/2-Kerne in Molekülen mit niedrigem Molekulargewicht und bei Verwendung von Lösemitteln geringer Viskosität (d. h. unter den in dieser Arbeit herrschenden experimentellen Bedingungen) ist in der Abwesenheit von Austauschvorgängen der Beitrag der

natürlichen Linienbreite zur beobachteten Linienbreite vernachlässigbar [61, S.40]. Damit kann die Relaxation durch eine einzelne effektive transversale Relaxationszeit T_2^{eff} beschrieben werden und der Relaxationssuperoperator ist gegeben durch [57, S.61]

$$\hat{\mathcal{R}} = -\frac{\hat{\mathcal{E}}}{T_2^{\text{eff}}} \quad , \quad (3.30)$$

wobei $\hat{\mathcal{E}}$ der Einheitssuperoperator im Liouillerraum ist. Die Matrixelemente des Superoperators $\hat{\mathcal{X}}$ für den Austausch zwischen der magnetischen Umgebung des unprotonierten und des protonierten Anilins (**B** und **BH⁺**) können formuliert werden als [54]

$$\begin{aligned} \mathcal{X}_{\mu_r \nu_r, \kappa_r \lambda_r} &= -\delta_{\mu\kappa} \delta_{\nu\lambda} \cdot k_{rs} \\ \mathcal{X}_{\mu_r \nu_r, \kappa_s \lambda_s} &= \delta_{\mu\kappa} \delta_{\nu\lambda} \cdot k_{sr} \end{aligned} \quad (3.31)$$

Die Indizes $\mu\nu, \kappa\lambda$ beziehen sich dabei indirekt auf die Basisfunktionen in den Hilberträumen der magnetischen Umgebungen r und s (jeweils **B** oder **BH⁺**). k_{rs} ist die Geschwindigkeitskonstante pseudo erster Ordnung für den Austausch von r nach s . Da das System im Gleichgewicht betrachtet wird, sind die Geschwindigkeitskonstanten für die Hin- und die Rückreaktion über die Populationen p der Umgebungen verknüpft [62, S. 12]

$$p_r \cdot k_{rs} = p_s \cdot k_{sr} \quad . \quad (3.32)$$

Zur weiteren Berechnung ist es notwendig, den Liouillesuperoperator in zwei Teile zu zerlegen. Der erste Teil $\hat{\mathcal{L}}_0$ entsteht aus dem zeitunabhängigen Teil des Hamiltonoperators (Gleichung 3.3), der zweite Teil $\hat{\mathcal{L}}_t$ aus dem zeitabhängigen Teil des Hamiltonoperators [46, S.65]

$$\hat{\mathcal{H}}_t = \gamma H_1 \hat{F}_x \quad . \quad (3.33)$$

Dabei ist γ das gyromagnetische Verhältnis der Kerne. Im ungesättigten stationären Zustand ist $d\hat{\rho}/dt$ gleich null und Gleichung 3.29 geht über in

$$(-i\hat{\mathcal{L}}_0 + \hat{\mathcal{R}} + \hat{\mathcal{X}})\hat{\rho} = i\hat{\mathcal{L}}_t\hat{\rho} \quad . \quad (3.34)$$

Der Absorptionsteil des NMR Spektrums Y ist der Imaginärteil der komplexen Magnetisierung $G = \hat{\mathcal{I}}_- \hat{\rho}$ in der xy -Ebene. Mit den Abkürzungen $\mathcal{M}_0 \equiv -i\mathcal{L}_0 + \mathcal{R} + \mathcal{X}$ und $\sigma \equiv \mathcal{L}_t\rho$ ergibt sich [54]

$$Y = \text{Im}(G) = \text{Im}(-i\mathcal{I}_- \mathcal{M}_0^{-1} \sigma) \quad . \quad (3.35)$$

Bedingt durch die Blockdiagonalform des Hamiltonoperators (Gleichung 3.16) läßt sich die Gesamtdimensionalität von Gleichung 3.35 auf die Summe der maximal möglichen Übergänge der Spinsysteme in den magnetischen Umgebungen reduzieren [54]. Die Dimension der größten Submatrix für das System AA'BB' \rightleftharpoons CC'DD' ist sechzehn [56]. Um das NMR Spektrum mit Gleichung 3.35 zu berechnen, müßte man für jeden Punkt des Spektrums die komplexe, nicht hermitesche und im allgemeinen nichtsymmetrische Matrix \mathcal{M}_0 invertieren. Vom Rechenaufwand her sehr viel effizienter ist es, die Matrix \mathcal{M}_0 zu zerlegen in

$$\mathcal{M}_0 = \mathcal{B} - 2\pi i\nu\mathcal{E} \quad , \quad (3.36)$$

wobei \mathcal{B} nun unabhängig von ν ist. Durch eine Koordinatentransformation kann man die Matrix \mathcal{B} diagonalisieren (Gleichung 3.37) und zur Berechnung von \mathcal{M}_0^{-1} verwenden [52],

$$U^{-1}\mathcal{B}U = \Lambda \quad (3.37)$$

$$\mathcal{M}_0^{-1} = U(\Lambda - 2\pi i\nu\mathcal{E})^{-1}U^{-1} \quad . \quad (3.38)$$

Damit reduziert sich die Berechnung von \mathcal{M}_0^{-1} auf die einfache Invertierung einer Diagonalmatrix und zwei Matrixmultiplikationen.

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

4.1 Auswahl der untersuchte Systeme

4.1.1 Austauschende Spezies

Am Anfang jeder systematischen Untersuchung steht die Frage nach einem geeigneten Reaktionssystem. Es muß einerseits meßtechnisch zugänglich sein und auf der anderen Seite gestatten, die untersuchten Parameter, in diesem Fall beispielsweise die Basenstärke, zu manipulieren, ohne daß sich das Reaktionssystem in seinen übrigen Eigenschaften verändert. Denn nur dann ist eine eindeutige Zuordnung des beobachteten Effektes möglich. Zur Untersuchung des Protonenselbstaustausches wurde in dieser Arbeit die Substanzgruppe der *para*-substituierten *N,N*-Dimethylaniline (Abbildung 4.1) gewählt, weil sie diese Anforderungen in hohem Maße erfüllt:

- Das protonierte Amin ist bei Verwendung eines geeigneten Gegenions (Trifluormethansulfonat) auch noch in aprotischen Lösemitteln geringer Polarität in ausreichender Konzentration löslich.
- Die Auswertung der dynamischen NMR-Spektren mittels vollständiger Linienformanalyse läßt sich unkompliziert durchführen, da die Sondenkerne nicht ausgetauscht

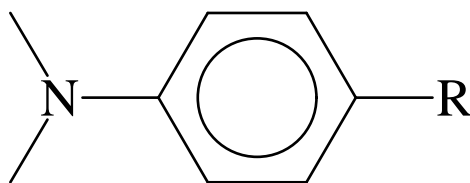


Abbildung 4.1: Die zur Untersuchung des Protonenselbstaustausches gewählte Gruppe der *para*-substituierten *N,N*-Dimethylaniline.

werden. Obwohl es sich um einen *intermolekularen* Protonentransfer handelt, kann die Auswertung daher wie im Fall des theoretisch wesentlich einfacher zu behandelnden *intramolekularen* Austausches vorgenommen werden („two-site exchange“ für die aromatischen Ringprotonen). Dazu läßt sich das allgemein etablierte Programm DNMR5 von G. Binsch [58] einsetzen.

- Im Vergleich zur Analyse von Singulettsignalen gestatten die durch die Kopplung der aromatischen Protonen erzeugten Multiplettsignale eine präzisere Linienformanalyse, denn das Verschmelzen bzw. das Erscheinen der Kopplungen unterschiedlicher Größe (circa 0.3 Hz, 3 Hz und 9 Hz) bewirkt eine deutlichere Veränderung der Linienform in Abhängigkeit von der Austauschgeschwindigkeit als die reine Änderung der Halbwertsbreite bei nicht koppelnden Systemen. Dadurch erhöht sich die Genauigkeit der aus den DNMR-Spektren bestimmten Geschwindigkeitskonstanten pseudo erster Ordnung.
- Die Differenz der chemischen Verschiebungen der protonierten und der unprotonierten Form der Aniline ist im allgemeinen unterschiedlich für die *ortho*- und *meta*-Protonen. Dadurch stehen zwei Zeitskalen zur Verfügung, die zusammen eine Auswertung über einen größeren Bereich von Lebensdauern gestatten. Da es sich um eine bimolekulare Reaktion handelt, bedeutet dies eine Vergrößerung des auswertbaren Konzentrationsbereiches und damit, bei gleichem Fehler in der Geschwindigkeitkonstanten pseudo erster Ordnung, einen geringeren Fehler in der aus der Konzentrationsabhängigkeit bestimmten bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten.

R	CH ₃	Br	COOEt	CN	NO ₂
pK _a	5,63	4,23	3,5	1,78	0,61

Tabelle 4.1: Die Azidität der Aniliniumionen BH⁺ in Wasser. **R** bezeichnet den *para*-Substituenten. Der Wert für *p*-COOEt-BH⁺ stammt aus [64], alle übrigen Werte sind [65] entnommen.

- Der entscheidende Vorteil der *para*-substituierte *N,N*-Dimethylaniline ist jedoch, daß sich über den *para*-Substituenten die Elektronendichte am Basenzentrum mit vernachlässigbarem Einfluß auf die lokale Geometrie und die sterischen Anforderungen der Reaktion variieren läßt. Dadurch kann der Einfluß elektronischer Effekte getrennt von sterischen Effekten untersucht werden. Dies ist von hoher Bedeutung, da sterischen Faktoren bei Protonentransferreaktionen zunehmend mehr Bedeutung zugemessen wird [27]. Die große Variationsbreite der Elektronendichte am Stickstoff in Abhängigkeit der gewählten *para*-Substituenten ist deutlich erkennbar an der unterschiedlichen Azidität der jeweils korrespondierenden Aniliniumionen, die sich über einen Bereich von fünf Größenordnungen erstreckt (s. Tabelle 4.1).

4.1.2 Gegenion zum Aniliniumion

Versuche mit unterschiedlichen Gegenionen ergaben, daß Trifluormethansulfonat am besten geeignet ist. Da es keine Wasserstoffatome enthält, ist es im ¹H-NMR Spektrum nicht sichtbar. Dadurch ist eine Überlagerung mit den dynamischen Signalen ausgeschlossen. Aufgrund der schwachen Basizität von CF₃SO₃⁻ nimmt dieses nicht in nachweisbarem Maß am Protonentransfer teil. Da Trifluormethansulfonsäure kommerziell auch deuteriert erhältlich ist, läßt sich der Isotopeneffekt bequem studieren.

4.1.3 Lösemittel

Der Hauptteil der Untersuchungen wurde in Acetonitril-*d*₃ durchgeführt, da dieses Lösemittel mehrere Vorteile vereint: Zuerst einmal ist es aprotisch, d. h. es kann nicht über einen

Lösemittel	Acetonitril- d_3	Nitromethan- d_3	1,4-Dioxan- d_8
Schmelzpunkt [°C]	-42	-26	11
Siedepunkt [°C]	79	100	100
Dynam. Viskosität (22°C)[mPa·s]	0,39	0,62	1,21
Dielektrizitätszahl ϵ	37,5	35,9	2,2
Dipolmoment [D]	3,5	3,1	0,4
Brechungsindex (20°C) n	1,342	1,38	1,4196
Polaritätsparameter $\gamma = \frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon}$	0,529	0,497	0,042
Chem. Verschiebung ^1H	1,93	4,33	3,53

Tabelle 4.2: Ausgesuchte Eigenschaften der zur Untersuchung des Protonenselbstaustausches verwendeten Lösemittel (entnommen: [67]).

Relaymechanismus [66] am Protonentransfer teilnehmen. Daneben hat es durch seine hohe relative Dielektrizitätszahl gute Löseeigenschaften für die protonierten Aniline. Die hohe Dielektrizitätszahl erlaubt in Verbindung mit dem ziemlich tiefen Erstarrungspunkt auch die Untersuchung von Protonenselbstaustauschreaktionen mit kleiner Aktivierungsbarriere. Außerdem ist die geringe Viskosität von Acetonitril vorteilhaft für die Kernresonanzspektroskopie, da Spektren höchster Auflösung nur in niedrig viskosen Lösemitteln möglich sind [61, S. 33]. Die Eigenschaften von Acetonitril und von zwei weiteren, für ergänzende Untersuchungen verwendete Lösemittel, sind in Tabelle 4.2 zusammengestellt.

4.2 Akquisition und Auswertung der NMR-Daten

4.2.1 Statische spektrale Parameter

Zur Auswertung der dynamischen NMR-Spektren ist es erforderlich, die statischen spektralen Parameter der Substrate zu kennen. Diese wurden daher unabhängig von den dynamischen Messungen bestimmt. Zu diesem Zweck wurden Proben der reinen Aniline sowie

R =	T /K	δ_{ortho}	δ_{meta}	J(o,o')	J(o,m)	J(o,m')	J(m,m')	T_2^{eff} /s
CH ₃	328.3	6.676	7.012	2.56	8.55	0.30	2.65	0.49
	304.4	6.666	7.005	2.57	8.55	0.30	2.48	0.48
	270.5	6.653	6.996	2.56	8.49	0.31	2.60	0.49
	239.9	6.643	6.989	2.54	8.50	0.33	2.62	0.46
Br	328.5	6.654	7.287	2.59	9.11	0.31	2.62	0.50
	304.7	6.644	7.282	2.74	8.96	0.31	2.48	0.48
	282.0	6.634	7.279	2.61	8.97	0.30	2.60	0.50
	241.8	6.616	7.275	2.54	8.88	0.33	2.41	0.44
COOEt	328.6	6.716	7.828	2.43	8.90	0.31	2.62	0.72
	307.1	6.704	7.820	2.51	8.97	0.29	2.48	0.79
	280.0	6.689	7.810	2.65	8.39	0.29	2.62	0.75
	242.5	6.667	7.795	2.92	8.98	0.30	3.05	0.80
CN	328.2	6.736	7.475	2.74	8.78	0.41	2.19	0.73
	306.8	6.728	7.479	2.73	8.81	0.44	2.16	0.77
	276.7	6.713	7.478	2.75	8.85	0.45	2.19	0.71
	253.3	6.702	7.481	2.71	8.85	0.44	2.18	0.76
NO ₂	328.3	6.708	8.065	3.03	9.47	0.18	3.20	0.88
	307.7	6.696	8.061	3.00	9.30	0.19	2.97	1.00
	281.8	6.680	8.057	2.92	9.96	0.18	2.73	0.94
	242.2	6.668	8.053	2.90	9.65	0.18	2.57	0.92

Tabelle 4.3: Spektrale Parameter der unprotonierten Formen der *N,N*-Dimethylaniline in Acetonitril. **R** bezeichnet den *para*-Substituenten.

R =	T /K	δ_{ortho}	δ_{meta}	J(o,o')	J(o,m)	J(o,m')	J(m,m')	T_2^{eff} /s
CH ₃	328.3	7.429	7.401	2.62	8.56	0.29	2.60	0.50
	304.4	7.424	7.392	2.60	8.42	0.30	2.60	0.50
	270.5	7.415	7.379	2.63	8.55	0.29	2.57	0.50
	239.9	7.410	7.368	2.50	8.50	0.29	2.63	0.40
Br	328.5	7.500	7.763	2.65	8.82	0.30	2.65	0.47
	304.7	7.495	7.757	2.66	8.86	0.27	2.59	0.48
	282.0	7.490	7.752	2.60	8.83	0.30	2.66	0.49
	241.8	7.483	7.743	2.60	8.85	0.30	2.58	0.50
COOEt	328.6	7.700	8.186	2.24	8.79	0.27	2.51	0.82
	307.1	7.694	8.180	2.41	8.53	0.32	2.29	0.77
	280.0	7.690	8.171	2.24	8.64	0.32	2.43	0.77
	242.5	7.680	8.160	2.55	8.54	0.31	2.37	0.77
CN	328.2	7.959	7.741	2.94	8.58	0.35	1.97	0.66
	306.8	7.962	7.738	2.70	8.55	0.40	1.86	0.69
	276.7	7.962	7.731	2.95	8.46	0.42	1.69	0.65
	253.3	7.964	7.729	2.67	8.52	0.42	1.80	0.68
NO ₂	328.3	7.866	8.391	2.82	9.14	0.20	3.25	1.03
	307.7	7.857	8.390	2.93	9.11	0.19	3.16	0.97
	281.8	7.852	8.389	3.04	9.26	0.23	2.86	0.96
	242.2	7.838	8.388	3.02	9.10	0.19	2.95	0.97

Tabelle 4.4: Spektrale Parameter der protonierten Formen der *N,N*-Dimethylaniline in Acetonitril. **R** bezeichnet den *para*-Substituenten.

	T /K	δ_{ortho}	δ_{meta}	$J(o,o')$	$J(o,m)$	$J(o,m')$	$J(m,m')$	T_2^{eff} /s
B	352.3	6.666	8.058	2.87	9.10	0.29	2.95	0.49
	326.8	6.670	8.066	2.88	9.01	0.30	3.13	0.50
	299.8	6.677	8.077	2.89	9.33	0.27	3.01	0.57
BH ⁺	352.3	7.881	8.390	2.89	9.00	0.30	3.06	0.45
	326.8	7.887	8.405	3.05	9.00	0.30	3.02	0.49
	299.8	7.895	8.423	2.96	8.90	0.28	3.01	0.43

Tabelle 4.5: Spektrale Parameter der unprotonierten (B) und der protonierten (BH⁺) Form von *N,N*-Dimethyl-*p*-nitroanilin in Dioxan.

Proben der Aniline mit einem kleinen Überschuß an Trifluormethansulfonsäure bei jeder Temperatur und unter den gleichen Bedingungen wie die austauschenden Systeme gemessen. Aus diesen statischen Spektren wurden mit dem Programm LAOCOON [68] die chemischen Verschiebungen der *ortho*- und *meta*-Protonen (δ_{ortho} bzw. δ_{meta}), die Kopplungskonstanten der aromatischen Protonen ($J(o,o')$, $J(o,m)$, $J(o,m')$ und $J(m,m')$) sowie die effektiven transversalen Relaxationszeiten T_2^{stat} der *N,N*-Dimethylaniline in der unprotonierten und protonierten Form bestimmt. Die Daten sind in den Tabellen 4.3 bis 4.7 zusammengestellt.

4.2.2 Dynamische Spektren

Die genaueste Methode zur Auswertung von dynamischen NMR-Spektren ist die vollständige Linienformanalyse. Dazu wurde das etablierte Programm DNMR5 von Binsch und Stephenson [58] verwendet. Ausgewertet wurde jeweils das AA'XX'-Multiplettsignal der aromatischen Ringprotonen der *N,N*-Dimethylaniline. Die Bestimmung der effektiven transversalen Relaxationszeit T_2^{dyn} der austauschenden Spezies ist in den dynamischen Spektren nicht möglich [52], da diese mit der Austauschgeschwindigkeit korreliert ist. Da aber eine leichte Veränderung der Feldhomogenität in einer Reihe von zu vermessenden Proben unvermeidbar ist, müssen die aus den statischen Spektren ermittelten Werte der effektiven transversalen

R =	T /K	δ_{ortho}	δ_{meta}	J(o,o')	J(o,m)	J(o,m')	J(m,m')	T_2^{eff} /s
NO ₂	348.7	6.760	8.077	2.87	9.32	0.26	2.89	0.44
	312.7	6.749	8.075	2.93	9.37	0.31	2.83	0.50
	284.0	6.737	8.070	2.80	9.33	0.30	3.09	0.44
	253.8	6.726	8.066	3.02	9.39	0.34	2.96	0.39
COOEt	351,7	6,755	7,857	2,80	8,75	0,32	2,18	0,38
	312,9	6,741	7,847	2,44	8,87	0,31	2,15	0,36
	284,0	6,727	7,838	2,42	8,98	0,30	2,37	0,49
	253,9	6,715	7,831	2,39	8,94	0,32	2,44	0,49

Tabelle 4.6: Spektrale Parameter der unprotonierten Formen der *N,N*-Dimethylaniline in Nitromethan. **R** bezeichnet den *para*-Substituenten.

Relaxationszeit T_2^{stat} korrigiert werden. Das Lösemittel ist dagegen nicht an dem Austausch beteiligt, Änderungen seiner effektiven transversalen Relaxationszeit in den dynamischen Spektren $T_2^{dyn,solv}$ zu denen in den statischen Spektren $T_2^{stat,solv}$ spiegeln daher direkt die Veränderungen in der Feldhomogenität wider und können zur Korrektur der Werte der austauschenden Spezies verwendet werden. Dies wurde durch zwei Methoden bewerkstelligt: Bei Spektren, die der Referenzdekonvolution unterzogen wurden, diente das Lösemittelsignal als Referenz (s. Abschnitt 5.1). Wenn man die T_2 -Zeit des Lösemittelpeaks in den statischen Spektren als Wert für den Referenzpeak in der Dekonvolution der dynamischen Spektren verwendet, dann wird die effektive transversale Relaxationszeit der austauschenden Spezies in den korrigierten Spektren exakt gleich der Relaxationszeit dieser Signale in den statischen Spektren. Bei Spektren deren Qualität so gut war, daß eine Referenzdekonvolution nicht nötig war, wurde die Relaxationszeit in den dynamischen Spektren nach einem Verfahren von Sandström [69] korrigiert:

R =	T /K	δ_{ortho}	δ_{meta}	J(o,o')	J(o,m)	J(o,m')	J(m,m')	T_2^{eff} /s
NO ₂	348.7	7.975	8.466	2.99	9.03	0.30	3.01	0.40
	312.7	7.974	8.472	2.96	9.06	0.30	3.03	0.49
	284.0	7.972	8.474	3.03	9.06	0.26	2.97	0.39
	253.8	7.971	8.479	2.96	9.03	0.30	3.00	0.40
COOEt	351,7	7,808	8,258	2,31	8,72	0,34	2,29	0,49
	312,9	7,810	8,255	2,46	8,58	0,34	2,55	0,53
	284,0	7,811	8,250	2,50	8,59	0,34	2,36	0,50
	253,9	7,812	8,247	2,34	8,64	0,33	2,51	0,48

Tabelle 4.7: Spektrale Parameter der protonierten Formen der *N,N*-Dimethylaniline in Nitromethan. **R** bezeichnet den *para*-Substituenten.

$$\frac{1}{T_2^{dyn}} = \frac{1}{T_2^{stat}} + \frac{1}{T_2^{dyn,solv}} - \frac{1}{T_2^{stat,solv}} \quad (4.1)$$

Die T_2^{solv} -Werte wurden durch nichtlineare Anpassung von fünf Lorentzlinien an das Quintett des Lösemittels ermittelt. Fitparameter waren die fünf Linienpositionen, die fünf Peakhöhen und eine gemeinsame effektive transversale Relaxationszeit für die Linien.

Die Spektren in Abbildung 4.2 zeigen die Änderung der Linienform mit ansteigender Konzentration des Substrates. Mit dem Programm DNMR5 [58] wurden der Offset und die Steigung der Basislinie, das Populationsverhältnis von BH^+ zu **B** und natürlich die Geschwindigkeitskonstante k_1 pseudo erster Ordnung für die Umwandlung von BH^+ in **B** iterativ an die experimentellen Spektren angepaßt.

Da die Gesamtkonzentration des Substrates $[B] + [BH^+]$ aus den Integralen der entsprechenden NMR-Signale bekannt ist, kann die Konzentration des unprotonierten Anilins **[B]** aus dem Populationsverhältnis berechnet werden,

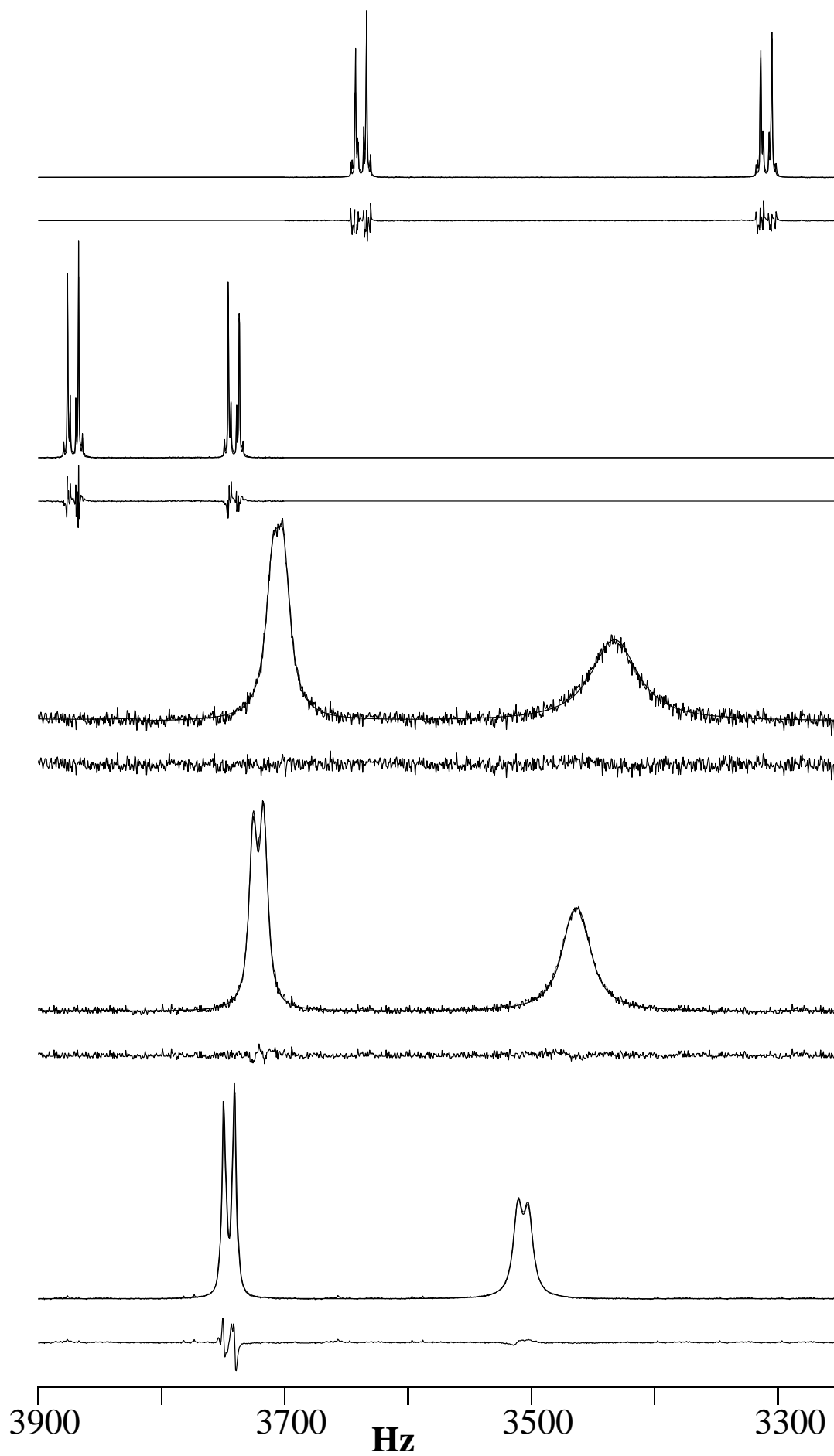
Abbildung 4.2: [nächste Seite] Beispielspektren des *para*-Brom-Systems in Acetonitril bei 241,8 K. Die Signalgruppe bei höherem Feld gehört jeweils zu den *ortho*-Protonen, die bei tieferem Feld zu den *meta*-Protonen. Da die experimentellen Spektren und die mit dem Programm DNMR5 erhaltenen simulierten Kurven nicht mit dem bloßen Auge unterschieden werden können, sind unter den Spektren die jeweiligen Residuen abgebildet. Alle Spektren sind auf die gleiche maximale Peakhöhe normalisiert. Diese Normalisierungsfaktoren wurden auch für die entsprechenden Residuen verwendet. Von oben nach unten zeigen die Spektren: das reine Anilin B; das vollständig protonierte Anilin BH⁺; teilprotonierte Systeme: [B+BH⁺] = 1,2 mM, $p_{\text{BH}^+}/p_{\text{B}} = 1,406$, $k = 8,26 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$; [B+BH⁺] = 2,5 mM, $p_{\text{BH}^+}/p_{\text{B}} = 1,555$, $k = 1,63 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$; [B+BH⁺] = 9,6 mM, $p_{\text{BH}^+}/p_{\text{B}} = 1,842$, $k = 4,20 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$

$$[\text{B}] = \frac{1}{1 + p_{\text{BH}^+}/p_{\text{B}}} \cdot ([\text{B}] + [\text{BH}^+]) \quad (4.2)$$

Obwohl das Verhältnis $p_{\text{BH}^+}/p_{\text{B}}$ im Prinzip für jede einzelne Probe konstant sein muß, wurden geringfügig bessere Ergebnisse bei der Anpassung erhalten, wenn diese Größe durchgängig als variabler Parameter behandelt wurde. Die Abweichungen für die gleiche Probe in einer Reihe von temperaturabhängigen Messungen waren jedoch grundsätzlich nur sehr gering.

4.2.3 Bestimmung der bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten

Die in den dynamischen Spektren betrachteten Sondenkerne – die aromatischen Protonen – werden selbst nicht ausgetauscht, aber durch den Austausch verändert sich die chemische Umgebung, in der sie sich befinden. Der Protonentransfer von BH⁺ zu B bewirkt einen Wechsel der aromatischen Protonen aus der chemischen Umgebung des protonierten Anilins {H}^{BH⁺} in die chemische Umgebung des unprotonierten Anilins {H}^B und umgekehrt,





Da es sich um ein stationäres Gleichgewicht handelt, sind die Geschwindigkeit der Hin- und der Rückreaktion gleich groß. Der Transfer der Sondenkerne ist dabei eine Reaktion erster Ordnung, deren Geschwindigkeit r durch

$$r = k_1 \cdot [\{\text{H}\}^{\text{BH}^+}] = k_1 \cdot [\text{BH}^+] \quad (4.4)$$

gegeben ist. Das Ergebnis der DNMR Analyse ist daher die Geschwindigkeitskonstante k_1 .

Auf der anderen Seite ist der Protonentransfer eine bimolekulare Reaktion, deren Geschwindigkeit dem allgemeinen Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung gehorcht,

$$r = k_{ex} \cdot [\text{B}] \cdot [\text{BH}^+] \quad (4.5)$$

Aus einem Vergleich von Gleichung 4.5 mit Gleichung 4.4 ergibt sich sofort der Zusammenhang:

$$k_1 = k_{ex} \cdot [\text{B}] \quad (4.6)$$

Am Beispiel des *N,N*-Dimethyl-*p*-toluidins zeigt die Abbildung 4.3 die Auftragung der Anilinkonzentration $[\text{B}]$ gegen die Geschwindigkeitskonstante k_1 bei zwei Temperaturen. Durch lineare Regression an die Geradengleichung

$$k_1 = A + k_{ex} \cdot [\text{B}] \quad (4.7)$$

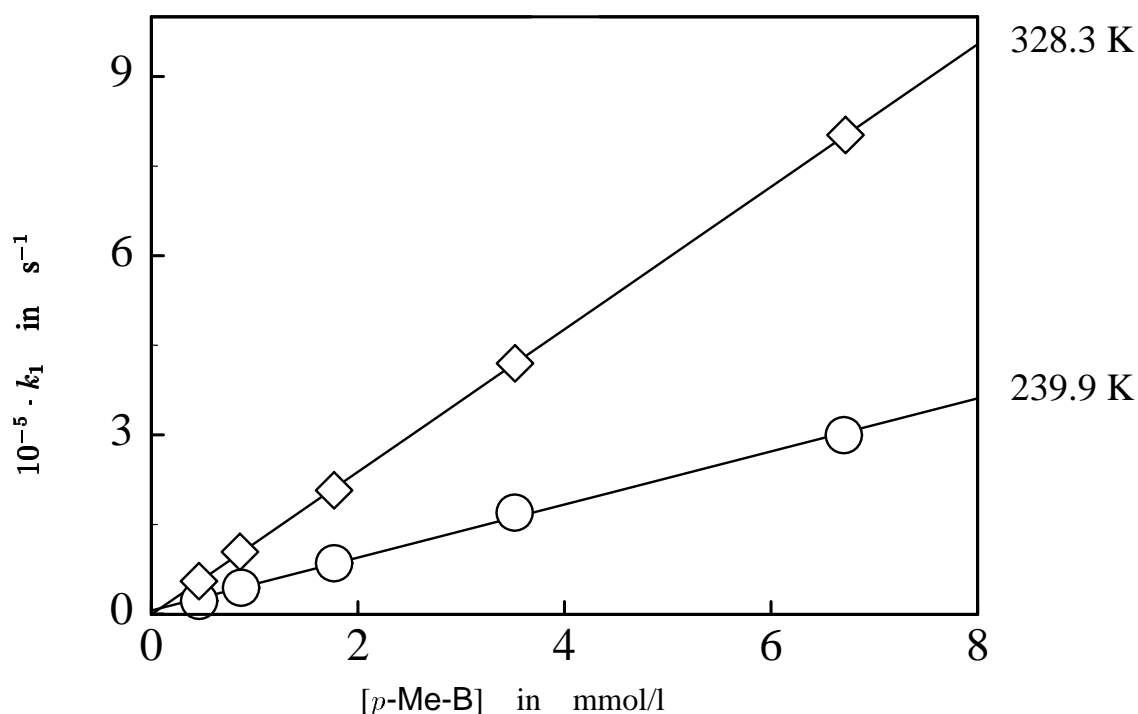


Abbildung 4.3: Protonenselbstaustausch zwischen der protonierten Form $p\text{-Me-BH}^+$ von N,N -Dimethyl- p -toluidin und der Stammsubstanz $p\text{-Me-B}$ in Acetonitril. Die Auftragung zeigt die Geschwindigkeitskonstante k_1 als Funktion von $[p\text{-Me-B}]$ bei zwei Temperaturen (angegeben an den Kurven). Die Steigung der Geraden ist die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante k_{ex} für den Protonentransfer. Weitere Erläuterungen im Text.

erhält man die gesuchte Geschwindigkeitskonstante k_{ex} zweiter Ordnung für den bimolekularen Protonentransfer. Obwohl der Achsenabschnitt A der Auftragungen generell so verschwindend klein war wie in der Abbildung 4.3, wurde er mit als Fitparameter verwendet, da das Auftreten eines signifikanten Achsenabschnittes Hinweise auf einen Protonentransfer über einen anderen Reaktionsmechanismus gegeben hätte. Dieser Effekt wird in Abschnitt 4.7.1 besprochen.

4.2.4 Bestimmung der Aktivierungsparameter

Die fundamentale Gleichung zur Bestimmung der Aktivierungsparameter von chemischen Reaktionen ist die Eyring-Gleichung,

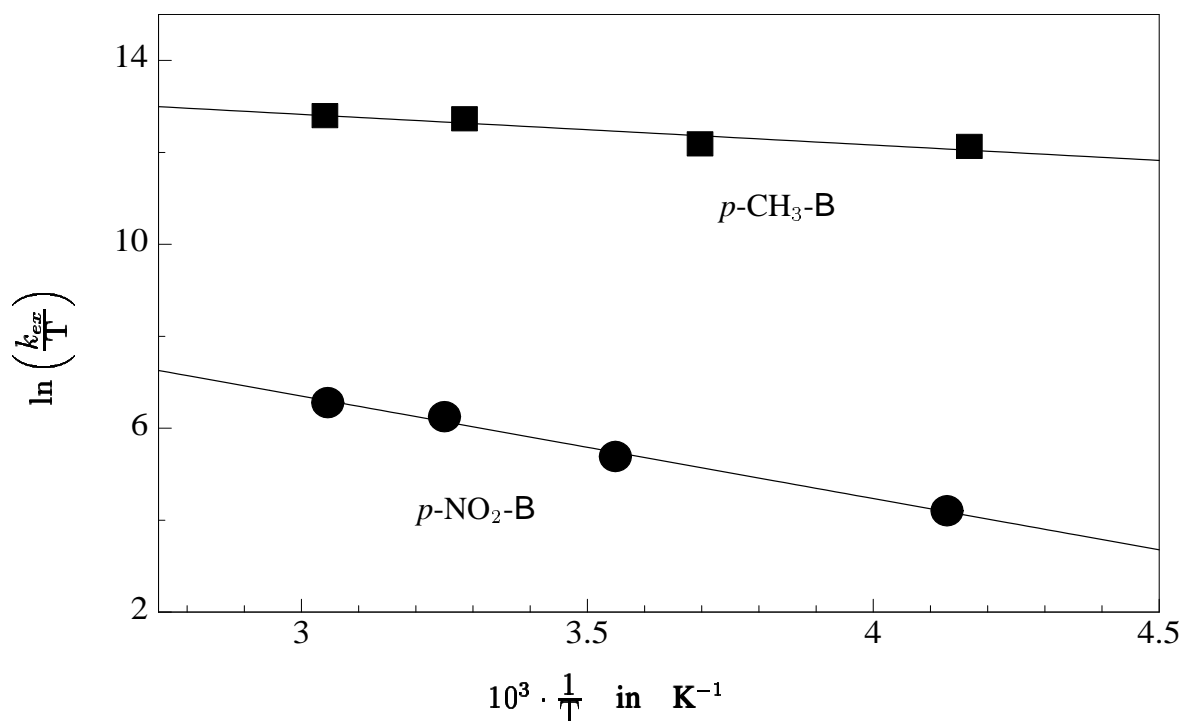


Abbildung 4.4: Eyring-Auftragung nach Gleichung 4.9 der Geschwindigkeitskonstante des Protonenselbstaustausches k_{ex} von p -Dimethyl-toluidin ($p\text{-CH}_3\text{-B}$, ■) und N, N -Dimethyl- p -nitroanilin ($p\text{-NO}_2\text{-B}$, ●) mit den jeweiligen korrespondierenden Aniliniumionen in Acetonitril gegen die reziproke Temperatur. Weitere Erläuterungen im Text.

$$k_{ex} = \kappa \frac{k_B T}{h} e^{-(\Delta H_0^\ddagger - T\Delta S_0^\ddagger)/RT} \quad (4.8)$$

Dabei ist k_B die Boltzmannkonstante und h das Planck'sche Wirkungsquantum. Die Größe von κ wird bei adiabatischen Reaktionen bestimmt durch die Fähigkeit des aktivierten Komplexes, die Aktivierungsenergie auf andere Moleküle zu übertragen und kann hier gleich eingesetzt werden [62, S. 94]. Die Bestimmung der intrinsischen Aktivierungsentropie ΔS_0^\ddagger und der intrinsischen Aktivierungsenthalpie ΔH_0^\ddagger erfolgt am einfachsten mit der logarithmischen Form von Gleichung 4.8,

$$\ln\left(\frac{k_{ex}}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \frac{\Delta S_0^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H_0^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4.9)$$

aus der Auftragung von $\ln(k_{ex}/T)$ gegen $1/T$. Aus dem Achsenabschnitt kann dann ΔS_0^\ddagger und aus der Steigung der Geraden ΔH_0^\ddagger berechnet werden. Für die Substrate mit dem langsamsten (*N,N*-Dimethyl-*p*-nitroanilin) und dem schnellsten (*p*-Dimethyl-toluidin) Protonenselbstaustausch zeigt die Abbildung 4.4 die Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten k_{ex} der jeweils bei vier verschiedenen Temperaturen im Intervall von 240 K bis 330 K durchgeführten Messungen. Deutlich sichtbar sind der vertikale Abstand der Geraden (Unterschied in der intrinsischen Barriere) sowie die stärkere negative Steigung der Gerade beim *N,N*-Dimethyl-*p*-nitroanilin (höhere intrinsische Aktivierungsenthalpie). Die unterschiedliche intrinsische Aktivierungsentropie ist aus der Abbildung 4.4 nicht erkennbar, da nur ein Ausschnitt der Abzisse dargestellt ist. Bemerkenswert ist die geringe Streuung der Meßpunkte um die Regressionsgeraden im Verhältnis zum Abstand der Regressionsgeraden. Das zeigt, daß die Fehler in den Messungen sehr viel kleiner sind als die gemessenen Effekte und die Ergebnisse daher trotz der nicht sehr großen Datenbasis eindeutig sind.

4.3 Austauschgeschwindigkeiten und Aktivierungsparameter in Acetonitril

Tabelle 4.8 listet die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante k_{ex}^{298} für den Protonenselbstaustausch bei 298 K, die intrinsische Aktivierungsbarriere ΔG_0^\ddagger bei der gleichen Temperatur sowie die intrinsischen Aktivierungsparameter ΔH_0^\ddagger und ΔS_0^\ddagger auf.

4.3.1 Fehleranalyse

Es gibt drei Hauptfehlerquellen, die die Genauigkeit der in Abschnitt 4.3 präsentierten Ergebnisse beeinflussen. Zunächst einmal die Linienformanalyse der dynamischen NMR-Spektren. Durch die vorteilhaften spektralen Parameter der untersuchten Systeme (zwei unterschiedliche Differenzen der chemischen Verschiebung in der protonierten und unprotonierten Form sowie Kopplung der Sondenkerne) bestand immer eine starke Abhängigkeit der Linienform von der Austauschgeschwindigkeit. Der durch die Linienformanalyse verursachte Fehler wurde daher auf maximal $\pm 10\%$ geschätzt.

Verbindung	k_{ex}^{298}	ΔG_0^\ddagger	ΔH_0^\ddagger	ΔS_0^\ddagger
<i>p</i> -Me-B	$9,7 \cdot 10^7$	27,5	5,7	-73
<i>p</i> -Br-B	$1,5 \cdot 10^7$	32,0	4,3	-93
<i>p</i> -COOEt-B	$2,0 \cdot 10^6$	36,9	8,3	-96
<i>p</i> -CN-B	$1,1 \cdot 10^6$	38,3	13,0	-85
<i>p</i> -NO ₂ -B	$1,1 \cdot 10^5$	44,1	18,5	-86

Tabelle 4.8: Protonenselbstaustausch der *para*-substituierten *N,N*-Dimethylaniline B und ihrer protonierten Form BH⁺ in Acetonitril. Angegeben sind die untersuchten Verbindungen (der *para*-Substituent wird in der Abkürzung als Präfix gebraucht), die Geschwindigkeitskonstante k_{ex}^{298} (in M⁻¹s⁻¹, max. Fehler ±15 %) und die intrinsische Aktivierungsbarriere ΔG_0^\ddagger (in kJ mol⁻¹, max. Fehler ±0,4 kJ mol⁻¹) bei Raumtemperatur sowie die intrinsische Aktivierungsenthalpie ΔH_0^\ddagger (in kJ mol⁻¹, max. Fehler ±1,5 kJ mol⁻¹) und -entropie ΔS_0^\ddagger (in J K⁻¹mol⁻¹, max. Fehler ±5 J K⁻¹mol⁻¹) des Selbstaustausches.

Eine zweite Fehlerquelle ist die Bestimmung der Gesamtsubstratkonzentration, d. h. von [B] und [BH⁺], in den Proben durch Integration der NMR-Signale der *ortho*-, *meta*- und Methylprotonen. Dieser Fehler läßt sich durch die Abweichung der drei ausgewerteten Signalgruppen voneinander abschätzen. Während bei den höheren Konzentrationen nur eine sehr kleine Streuung der einzelnen Integrale I_i vom Mittelwert \bar{I} gefunden wurden, traten bei den extrem verdünnten Proben Abweichungen bis zu ±15 % auf. Der Fehler ΔI des Mittelwertes der drei Integrale ergibt sich aus

$$\Delta I = \sqrt{\frac{1}{6} \sum_{i=1}^3 (I_i - \bar{I})^2} \quad . \quad (4.10)$$

Damit erhält man als maximalen relativen Fehler in den Konzentrationswerten ±10 %.

Die beschriebenen beiden Fehler pflanzen sich zur bimolekularen Geschwindigkeitskonstante des Selbstaustausches k_{ex} fort. Diese wird durch lineare Regression der jeweils fünf Meß-

punkte an die Gleichung 4.7 unter Minimierung der Fehlerquadratsumme Q berechnet. Der Fehler in k_{ex} , Δk_{ex} , ergibt sich damit aus,

$$\Delta k_{ex} = \sigma \left[\sum_{i=1}^5 ([\mathbf{B}]_i - \overline{[\mathbf{B}]})^2 \right]^{-1/2} \quad (4.11)$$

mit

$$\sigma = \sqrt{\frac{Q_{min}}{3}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^5 (k_{1,i} - k_{ex} \cdot [\mathbf{B}]_i - A)^2}{3}}$$

$$\overline{[\mathbf{B}]} = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 [\mathbf{B}]_i \quad .$$

Die Analyse der Daten zeigt, daß der relative Fehler $\Delta k_{ex}/k_{ex} \pm 15\%$ in keinem Fall überschreitet.

Der dritte Punkt, der die Genauigkeit der Ergebnisse beeinflusst, ist der Temperaturfehler. Bei jeder eingestellten Temperatur wurde diese vor und nach der Messung einer Reihe von Proben sowie zufällig verteilt auch zwischen den sieben Proben gemessen. Obwohl diese so gemessene Temperaturen nur um maximal einige Zehntel Kelvin variierten, wird die Genauigkeit der Temperatur vorsichtshalber nicht besser als ± 1.0 K angenommen. Die intrinsische Aktivierungsbarriere ist eine Funktion der Geschwindigkeitskonstanten und der Temperatur $\Delta G_0^\ddagger = \Delta G_0^\ddagger(T, k_{ex})$. Fehler in diesen beiden Variablen führen zu einem Fehler $\Delta \Delta G_0^\ddagger$ in ΔG_0^\ddagger , welcher mit Hilfe des Fehlerfortpflanzungsgesetzes berechnet werden kann, wenn der Meßfehler klein gegenüber den Meßgrößen selbst ist (was hier der Fall ist),

$$\text{Var } \Delta G_0^\ddagger = (\Delta \Delta G_0^\ddagger)^2 = \left(\frac{\partial \Delta G_0^\ddagger}{\partial T} \Delta T \right)^2 + \left(\frac{\partial \Delta G_0^\ddagger}{\partial k_{ex}} \Delta k_{ex} \right)^2 \quad . \quad (4.12)$$

Dabei bezeichnet $\text{Var } \Delta G_0^\ddagger$ die Varianz von ΔG_0^\ddagger . Anwendung der Gleichung 4.12 auf die Eyringgleichung in der Form 4.13 führt zu Gleichung 4.14 für den Fehler in der intrinsischen Aktivierungsbarriere.

$$\Delta G_0^\ddagger = -RT \cdot \ln \frac{k_B T}{h k_{ex}} \quad (4.13)$$

$$\Delta \Delta G_0^\ddagger = RT \sqrt{\left[\frac{\Delta T}{T} \left(\ln \frac{k_B T}{h k_{ex}} + 1 \right) \right]^2 + \left(\frac{\Delta k_{ex}}{k_{ex}} \right)^2} \quad (4.14)$$

Gleichung 4.14 zeigt, daß der *absolute* Fehler in ΔG_0^\ddagger nicht vom absoluten, sondern vom *relativen* Fehler in der Geschwindigkeitskonstanten k_{ex} abhängt. Mit den oben angegebenen Fehlergrenzen für die Geschwindigkeitskonstanten und die Temperatur wird damit ein maximaler Fehler in den Werten von ΔG_0^\ddagger von $\pm 0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ erwartet.

Nun zur Fehlersituation für die intrinsische Aktivierungsenthalpie und -entropie. Diese Parameter werden durch Anpassen der Daten an eine Gerade (vgl. Gleichung 4.9) erhalten, so daß die Summe der Fehlerquadrate Q minimal wird. Die Fehler $\Delta \Delta H_0^\ddagger$ und $\Delta \Delta S_0^\ddagger$ ergeben sich dann zu:

$$\Delta \Delta H_0^\ddagger = R \sigma \left[\sum_{i=1}^4 \left(\frac{1}{T_i} - \bar{T} \right)^2 \right]^{-1/2} \quad (4.15)$$

$$\Delta \Delta S_0^\ddagger = R \sigma \left[\frac{\sum_{i=1}^4 \frac{1}{T_i^2}}{4 \sum_{i=1}^4 \left(\frac{1}{T_i} - \bar{T} \right)^2} \right]^{1/2} \quad (4.16)$$

mit

$$\sigma = \sqrt{\frac{Q_{min}}{2}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^4 \left(\ln \frac{k_{ex,i}}{T_i} + \frac{\Delta H_0^\ddagger}{R T_i} - \ln \frac{k_B}{h} - \frac{\Delta S_0^\ddagger}{R} \right)^2}{2}}$$

$$\bar{T} = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 \frac{1}{T_i}$$

Aus den Gleichungen 4.15 und 4.16 ergibt sich, daß die maximalen Fehler in ΔH_0^\ddagger und ΔS_0^\ddagger $\pm 1.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. $\pm 5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ betragen.

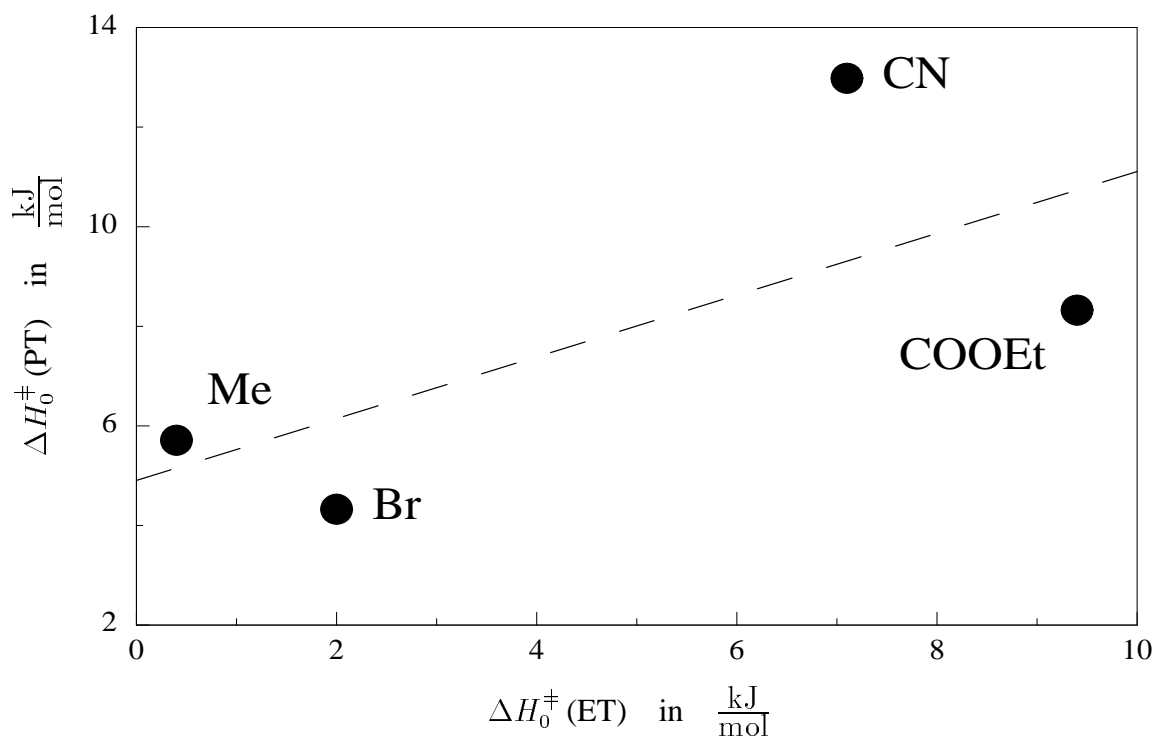


Abbildung 4.5: Auftragung von ΔH_0^\ddagger für den Protonenselbstaustausch (diese Arbeit) gegen ΔH_0^\ddagger für den Elektronenselbstaustausch der gleichen Substrate, soweit erhältlich (aus [63]). Die Beschriftung der Datenpunkte bezeichnet den *para*-Substituenten. Die gestrichelte Linie ist eine Regressionsgerade.

4.4 Vergleich mit dem Elektronenselbstaustausch

Es ist interessant, die Werte von ΔH_0^\ddagger und ΔS_0^\ddagger für den Protonenselbstaustausch mit denen des Elektronenselbstaustausches im gleichen Lösemittel zu vergleichen. Diese sind außer für die Nitroverbindung aus der Literatur [63] erhältlich.

Obwohl die Korrelation nicht besonders gut ist, zeigt Abbildung 4.5, daß sich die Werte von ΔH_0^\ddagger proportional gleichsinnig und annähernd linear zueinander ändern. Dies könnte bedeuten, daß die Änderung der inneren Koordinaten für den Elektronen- und den Protonentransfer ähnlich ist und damit eine Separation in einen inneren Anteil λ_i und einen äußeren Anteil λ_o , wie sie beim Elektronentransfer vorgenommen werden kann (s. Seite 7), auch für den Protonentransfer möglich ist. ΔH_0^\ddagger ist im Falle des Protonentransfers größer, aber die durchschnittliche Differenz überschreitet 5 kJ mol^{-1} nicht, daher sollten die strukturellen

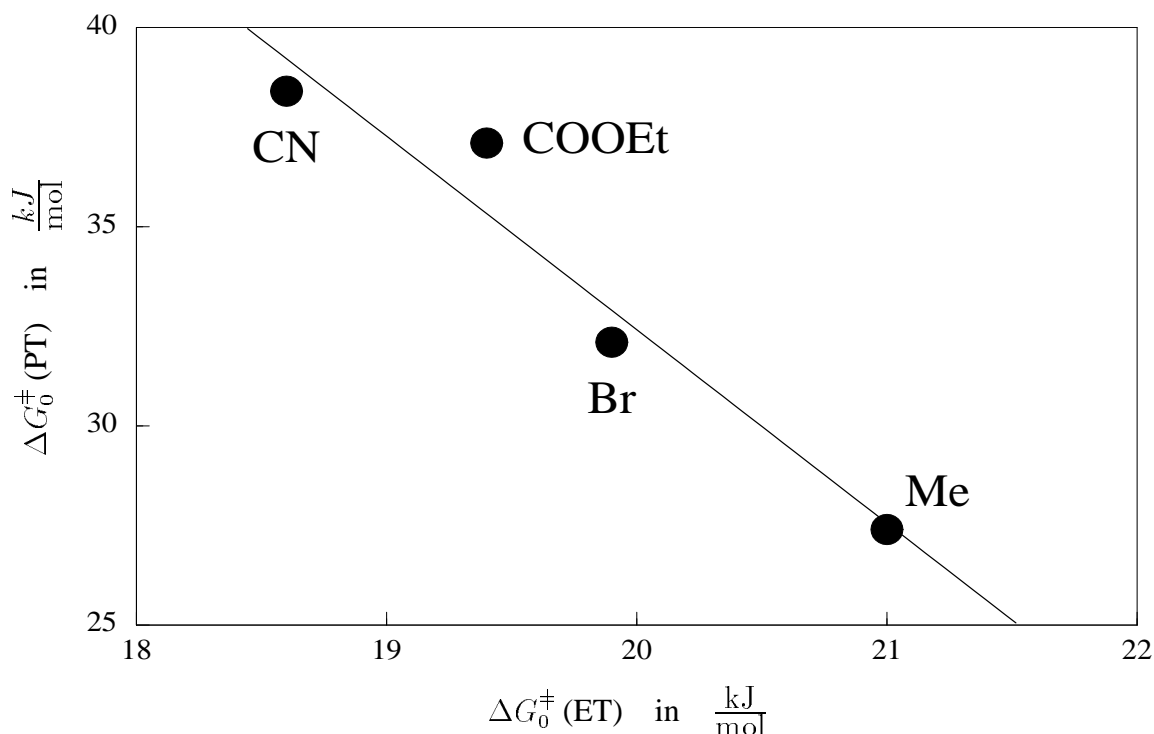


Abbildung 4.6: Auftragung von ΔG_0^\ddagger bei 298 K für den Protonenselbstaustausch (diese Arbeit) gegen ΔG_0^\ddagger für den Elektronenselbstaustausch der gleichen Substrate, soweit erhältlich (aus [33]). Die Beschriftung der Datenpunkte bezeichnet den *para*-Substituenten. Die durchgezogene Linie ist eine Regressionsgerade.

Änderungen der Reaktanden beim Protonentransfer nur geringfügig höher sein als die beim Elektronentransfer.

Im Hinblick auf ΔS_0^\ddagger erscheint ein Vergleich der einzelnen Werte weniger aussagekräftig, da die Datenpunkte stark streuen. Vergleicht man hingegen die Durchschnittswerte, so findet man, daß beim Protonentransfer ΔS_0^\ddagger um nahezu $40 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ negativer ist, was auf einen deutlich höher strukturierten Übergangszustand hinweist. Bedeutend ist auch, daß im Falle des Protonenselbstaustausches keine Beziehung zwischen ΔS_0^\ddagger und ΔH_0^\ddagger besteht, während beim Elektronentransfer eine isokinetische Beziehung zwischen den beiden Größen existiert [33]. Diese läßt sich der Tatsache zuschreiben, daß der Elektronentransfer aus einer Vielzahl von Orientierungen, die Orbitalüberlappung erlauben, möglich ist. Dabei führt jedoch ein fester gebundener Übergangszustand, der einen kleineren ΔH_0^\ddagger -Wert besitzt, zu einer höheren Anforderung an seine Geometrie, d. h. zu einem negativeren Wert von ΔS_0^\ddagger .

Interessanterweise besteht für die Substrate eine gute Korrelation zwischen ΔG_0^\ddagger für den Elektronenselbstaustausch und den Protonenselbstaustausch (Abbildung 4.6). Am auffälligsten ist jedoch, daß die beiden Reaktionstypen ein gerade entgegengesetztes Verhalten zeigen. Das Anilin mit der kleinsten intrinsischen Barriere für den Elektronentransfer hat die größte intrinsische Barriere beim Protonentransfer. Dies kann folgendermaßen erklärt werden: ΔG_0^\ddagger wird in beiden Fällen von dem Term $T\Delta S_0^\ddagger$ dominiert. Bedingt durch den starren Übergangszustand beim Protonentransfer ist ΔS_0^\ddagger nur schwach von dem Substrat abhängig, denn die sterischen Anforderungen an das Stickstoffatom sind in allen Fällen sehr ähnlich. Daher ist der Enthalpieterm, obwohl er der kleinere der beiden Beiträge ist, direkt verantwortlich für den Trend in ΔG_0^\ddagger . Auf der anderen Seite bewirkt die isokinetische Beziehung beim Elektronenselbstaustausch, daß ΔS_0^\ddagger und ΔH_0^\ddagger invers zueinander variieren. Daher ist hier der Enthalpieterm indirekt verantwortlich für die Substratabhängigkeit von ΔG_0^\ddagger .

Kreevoy *et al.* verwenden zweidimensionale Diagramme, um Informationen über die Lage des Übergangszustandes beim Hydridtransfer, der dem Protonentransfer sehr ähnlich ist, zwischen NAD^+ Analoga zu erhalten [70, 71]. Angepaßt auf die hier verwendeten Systeme findet man, daß der Ausdruck für den Brønstedkoeffizienten $\alpha \equiv d(\ln k_{ii})/d(\ln K_{ij}^0)$ positiv ist. Dies bedeutet einen starren Übergangszustand, d. h. einen wesentlichen Beitrag der Struktur BH^+B mit einem geringen Abstand zwischen den Stickstoffatomen und hohen positiven Ladungsdichte am übertragenen Wasserstoffatom. Dies erscheint intuitiv sinnvoll für den bimolekularen Protonentransfer.

4.5 Lösemittelleffekte

Um den Einfluß der Solvatisierung auf die Geschwindigkeit des Protonenselbstaustausches zu studieren, wurden auch einige Austauschgeschwindigkeiten in anderen Lösemitteln als Acetonitril gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.9 zusammengestellt. Neben den dort angegebenen Lösemitteln wurde versucht, die Austauschgeschwindigkeit in weiteren Lösemitteln zu bestimmen. Hierbei traten jedoch Probleme auf, die eine zuverlässige Auswertung unmöglich machten. So zeigte die Auftragung der Austauschgeschwindigkeit k_1 gegen die Anilinkonzentration entsprechend der Abbildung 4.3 für Aceton keine lineare Abhängigkeit, sondern stieg überproportional mit der Konzentration an. Dies deutet darauf hin, daß in Aceton das Lösemittel selbst in den Protonentransfer involviert ist und dieser nicht nur

R	Lösemittel	k_{ex}^{298}	ΔG_0^\ddagger	ΔH_0^\ddagger	ΔS_0^\ddagger
COOEt	Acetonitril	$2,0 \cdot 10^6$	36,9	8,3	-96
	Nitromethan	$4,0 \cdot 10^6$	35,3	12,2	-77
NO ₂	Acetonitril	$1,1 \cdot 10^5$	44,1	18,5	-86
	Nitromethan	$4,0 \cdot 10^5$	41,2	23,0	-61
	1,4-Dioxan	$4,5 \cdot 10^6$	35,0	22,2	-43

Tabelle 4.9: Protonenselbstaustausch von *para*-substituierten *N,N*-Dimethylanilinen und ihrer protonierten Form in verschiedenen Lösemitteln. In der Tabelle angegeben sind der *para*-Substituent, das Lösemittel, die Geschwindigkeitskonstante k_{ex}^{298} (in $M^{-1}s^{-1}$, max. Fehler $\pm 15\%$) und die intrinsische Aktivierungsbarriere ΔG_0^\ddagger (in $kJ\ mol^{-1}$, max. Fehler $\pm 0,4\ kJ\ mol^{-1}$) bei 298 K sowie die intrinsische Aktivierungsenthalpie ΔH_0^\ddagger (in $kJ\ mol^{-1}$, max. Fehler $\pm 1,5\ kJ\ mol^{-1}$) und -entropie ΔS_0^\ddagger (in $J\ K^{-1}\ mol^{-1}$, max. Fehler $\pm 5\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$) des Selbstaustausches.

über die direkte Übertragung abläuft. Das Vorliegen eines einheitlichen und wohldefinierten Reaktionsmechanismus ist aber eine unverzichtbare Voraussetzung für eine Bestimmung von k_{ex} . Die Messungen in Chloroform wurden durch die Tatsache vereitelt, daß die Signale des vollständig protonierten Anilins im NMR-Spektrum, bedingt durch Löslichkeitsprobleme, sehr breit waren. Dadurch ließen sich die statischen Parameter von BH^+ nur ungenau abschätzen. Dazu kam, daß durch die schlechte Löslichkeit der Konzentrationsbereich, in dem Messungen möglich waren, zu klein war, um eine verlässliche Auswertung zu ermöglichen. Obwohl bei dem noch unpolarerem Dioxan keine Löslichkeitsprobleme auftraten, sollten die Ergebnisse dennoch mit gewisser Vorsicht betrachtet werden. Im Gegensatz zu den anderen Lösemitteln ist Dioxan in der Lage, Wasserstoffbrückenbindungen mit BH^+ auszubilden. Dies könnte auch die gute Löslichkeit des protonierten Anilins in diesem Medium erklären.

Aufgrund der geschilderten Probleme wurde von einer quantitativen Deutung des Lösemittelfeffektes, wie sie bei Elektronentransfer mit dem Polaritätsparameter γ der Marcustheorie [29, 30] möglich ist (vgl. Abschnitt 2.1), Abstand genommen. Nichtsdestoweniger zeigen die Werte in Tabelle 4.9 eindeutig, daß die Austauschgeschwindigkeit beträchtlich mit ab-

Lösemittel	Verbindung	$k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$
Acetonitril	<i>p</i> -COOEt-B	1,2
	<i>p</i> -NO ₂ -B	1,3
Nitromethan	<i>p</i> -NO ₂ -B	2,5
Dioxan	<i>p</i> -NO ₂ -B	3,0

Tabelle 4.10: Der kinetische Isotopeneffekt $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ (max. Fehler ± 20 %) für den Protonenselbstaustausch der angegebenen Dimethylaniline B mit ihren korrespondierenden Säuren in verschiedenen Lösemitteln.

nehmender Lösemittelpolarität ansteigt. Dies ist qualitativ der gleiche Trend wie beim Elektronentransfer, wo der Grund dafür in der Reorganisation der Solvenshülle liegt (s. Gleichung 2.6: der letzte Term auf der rechten Seite ist der Polaritätsparameter). Dies könnte bedeuten, daß auch beim Protonentransfer eine Separation in einen inneren und einen äußeren Anteil möglich ist.

Aus Tabelle 4.9 kann man weiter sehen, daß ΔS_0^\ddagger mit abnehmender Lösemittelpolarität in signifikanter Weise weniger negativ wird. Auch dieses Verhalten ist in Einklang mit einem abnehmendem Ausmaß an dielektrischer Nichtgleichgewichtspolarisierung, d. h. Lösemittelreorganisation, während des Protonentransfers.

4.6 Isotopeneffekte

Die kinetischen Isotopeneffekte für den Protonenselbstaustausch von *N,N*-Dimethyl-*p*-nitroanilin und *p*-Dimethylaminobenzonitril in verschiedenen Lösemitteln sind in Tabelle 4.10 angegeben. Wie man sieht, ist der Quotient $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ ziemlich klein in Acetonitril, aber der Wert steigt mit abnehmender Lösemittelpolarität an. Nach der gängigen Theorie sollte jedoch ein primärer kinetischer Isotopeneffekt von mindestens 7 erwartet werden. Zur Erklärung eines deutlich niedrigeren Isotopeneffektes, wie er hier beobachtet wurde, werden gewöhnlich vier Faktoren herangezogen [72, S. 232], [73, S. 565]:

1. Der Protonentransfer ist nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Dies wird in Abschnitt 4.7 ausgeschlossen.
2. Ein stark unsymmetrischer Übergangszustand. Dies kann ausgeschlossen werden für einen Selbstaustausch, d. h. eine Identitätsreaktion. Deren Übergangszustand muß exakt symmetrisch sein.
3. Eine nichtlineare Übertragung des Protons, d. h. eine gewinkelte Stickstoff–Wasserstoff–Stickstoff Struktur im Übergangszustand. Ein solcher gewinkelter Übergangszustand tritt im allgemeinen nur dann auf, wenn etwa bei einem intramolekularen Protonentransfer die Molekülgeometrie einen linearen Übergangszustand unmöglich macht. Es scheint jedoch keinen logischen Grund dafür zu geben, daß eine gewinkelte Geometrie in dem hier untersuchten intermolekularen Protonentransfer auftritt und insbesondere dafür, daß die Geometrie durch das Lösemittel in einer Weise beeinflußt wird, die die beobachtete Abhängigkeit von der Lösemittelpolarität erklärt.
4. Eine Ankopplung von schweren Atomen bzw. Gruppen, zum Beispiel von Solvensmolekülen, an die Bewegung des Protons während der Reaktion. Das erscheint recht plausibel, da beim Transfer eines einzelnen Protons Ladung verschoben wird und sich daher wie beim Elektronentransfer eine Solvensreorganisation ergeben sollte. Außerdem muß die Kopplung umso stärker sein, je höher die Lösemittelpolarität ist, was in Übereinstimmung ist mit dem abnehmenden Isotopeneffekt bei ansteigendem Polarisationsparameter γ .

Man kann daher annehmen, daß Punkt vier der Faktor ist, der kontrollierenden Einfluß auf den Isotopeneffekt hat.

4.7 Reaktionsmechanismus

Eine zentrale Frage in dieser Arbeit ist, ob die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten tatsächlich die des eigentlichen Protonentransfers sind.

4.7.1 Ausschluß des indirekten Protonentransfers

Abbildung 4.3 zeigt deutlich, daß die beobachtete Austauschgeschwindigkeit k_1 linear von der Konzentration von **B** abhängt. Dies bedeutet, daß der untersuchte Protonentransfer tatsächlich einem Geschwindigkeitsgesetz folgt, das erster Ordnung in Bezug auf die Konzentration von **B** ist. Darüber hinaus haben alle Kurven verschwindend kleine Achsenabschnitte. Kreevoy hat den Effekt von Wasser auf die Austauschgeschwindigkeit von Protonentransfer zwischen tertiären aliphatischen Ammoniumionen und Aminen in Dimethylsulfoxid untersucht [25]. Für den Protonentransfer über den direkten und den indirekten Mechanismus fand er das Geschwindigkeitsgesetz

$$k_1 = k_{ex} [\mathbf{B}] + k_{ind} [\text{H}_2\text{O}] \quad . \quad (4.17)$$

Die Abwesenheit eines Achsenabschnittes in den Experimenten dieser Arbeit zeigt daher an, daß der zweite Term auf der rechten Seite der Gleichung 4.17, d. h. der indirekte Mechanismus, vernachlässigt werden kann. Die geringe Streuung der Meßwerte von der linearen Regression beweist außerdem die gute Reproduzierbarkeit des extrem geringen Wassergehaltes der Proben.

Zur Überprüfung der obigen Argumentation wurden Messungen durchgeführt, bei denen eine geringe, genau bestimmte Menge Wasser den Proben zugesetzt wurde. Das Ergebnis war eine vertikale Verschiebung der Kurven in Abbildung 4.3, aber ihre Steigung blieb unverändert. Aus diesen Messungen wurde k_{ind} als ungefähr $8 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ abgeschätzt. Mit der in Abschnitt 5.2 beschriebenen Technik zum Probenansatz wird ein Wassergehalt von $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ erreicht, so daß unter den experimentellen Bedingungen dieser Arbeit $k_{ind} [\text{H}_2\text{O}]$ um mindestens zwei Größenordnungen kleiner ist als $k_{ex} [\mathbf{B}]$. Mit anderen Worten, eine merkliche Beteiligung des Wassers am beobachteten Protonentransfer kann ausgeschlossen werden.

4.7.2 Ausschluß starker Wasserstoffbrückenbindungen

Durch starke Wasserstoffbrückenbindungen, d. h. wenn das teilweise protonierte System zu einem großen Anteil als wasserstoffverbrückter Komplex $\text{BH}^+ \cdots \text{B}$ vorliegt und der Pro-

Abbildung 4.7: [folgende Seite] Infrarotspektren von *para*-Brom-*N,N*-dimethylanilin in Acetonitril, aufgenommen auf einem Bruker IFS 25 Spektrometer. a) Spektrum des unprotonierten Anilins B. b) Spektrum des vollständig protonierten Anilins BH⁺. c) Spektrum des teilweise protonierten Anilins (durchgezogene Linie) und die Anpassung (gestrichelte Linie), die additiv ($0,34 \cdot B + 0,66 \cdot BH^+$) aus den obigen Spektren erhalten wurde. d) Residuum von dem teilprotonierten Spektrum und der Anpassung, der Maßstab der Ordinate ist identisch mit denen der Spektren. Weitere Erläuterungen im Text.

tonentransfer als intramolekularer Prozeß innerhalb dieses Komplexes abläuft, können die Ergebnisse verständlicherweise unbrauchbar werden. Denn die statischen spektralen Parameter, die in die DNMR-Analyse eingehen, stammen aus getrennten Messungen der unprotonierten bzw. vollständig protonierten Spezies B und BH⁺ und werden im allgemeinen von denen des Komplexes BH⁺ ··· B verschieden sein. Eine solche starke Wasserstoffbrückenbindung, die die Verteilung der Elektronendichte im Molekül verändert, hätte jedoch nicht nur Einfluß auf die Abschirmung der Protonen im Magnetfeld bei den Kernresonanzspektren, sondern auch auf die Energiedifferenz zwischen dem HOMO und dem LUMO und auf die Stärke der Stickstoff–Kohlenstoff-Bindung und würde daher zu einer Verschiebung der Absorptionsbanden in den UV-VIS- und den Infrarot-Spektren führen. Die beiden Methoden der optischen Spektroskopie eignen sich daher, die Systeme auf das Vorliegen starker Wasserstoffbrückenbindungen zu untersuchen.

Abbildung 4.7a zeigt das Infrarotspektrum von *para*-Brom-*N,N*-dimethylanilin (*p*-Br-B) in Acetonitril, Abbildung 4.7b das Spektrum der vollständig protonierten Verbindung *p*-Br-BH⁺. Deutlich sichtbar ist die starke Veränderung der Banden. Insbesondere die Stickstoff-Kohlenstoff Schwingung, die im unprotonierten Anilin bei 1360 cm^{-1} liegt, ist zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Deutlich sichtbar dafür im Spektrum des protonierten Anilins die Stickstoff-Wasserstoff Bande um 3600 cm^{-1} . Durch Addition der beiden Spektren, gewichtet mit der jeweiligen Population, wurde eine gute Anpassung an das Infrarotspektrum des teilweise protonierten Anilins erhalten (Abbildung 4.7c), d. h. letzteres ist eine Linearkombination der Spektren von *p*-Br-B und *p*-Br-BH⁺.

Ähnlich stellt sich die Situation für die Untersuchungen im UV-Bereich dar. In Abbildung

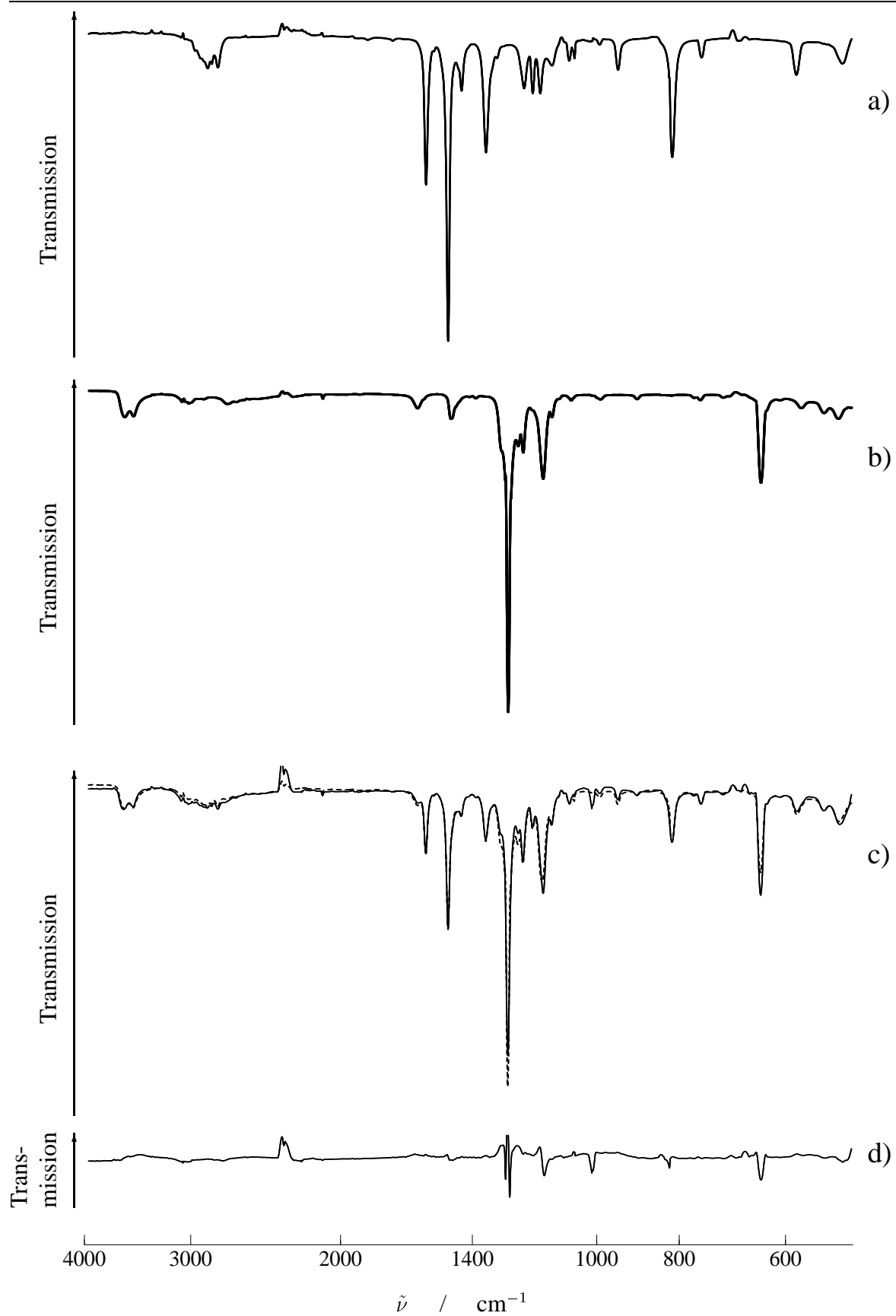


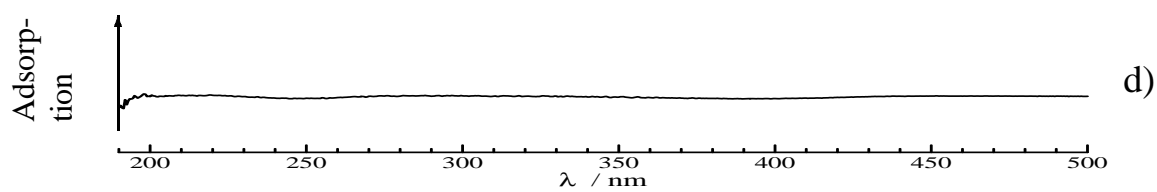
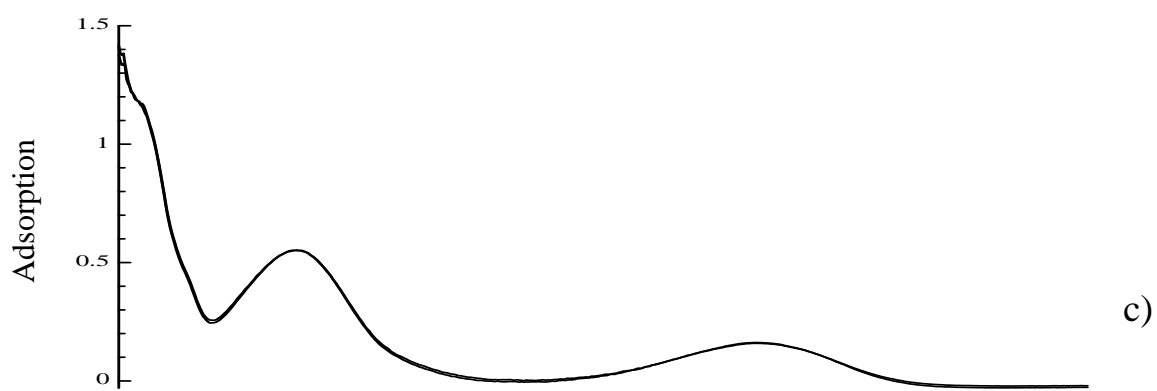
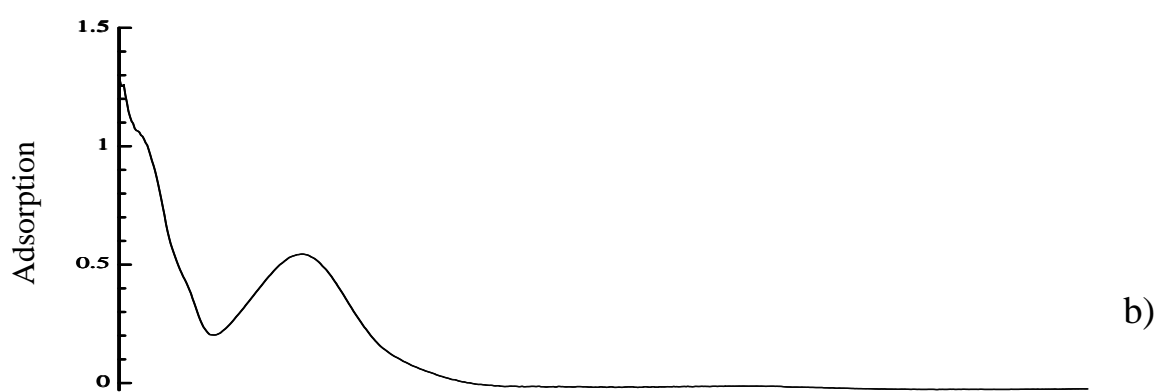
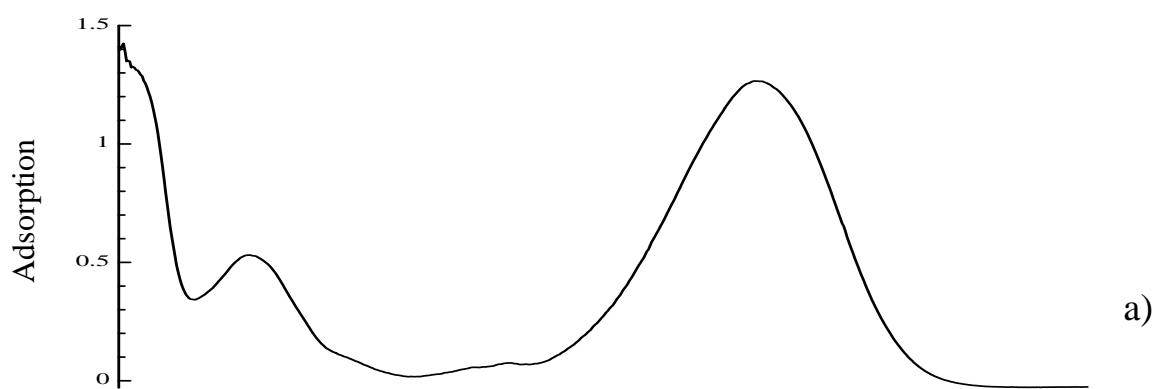
Abbildung 4.8: [folgende Seite] UV-VIS Spektren von *N,N*-dimethyl-*para*-nitroanilin in Acetonitril, aufgenommen auf einem Shimadzu UV-2102 PC Spektrophotometer. a) Spektrum des unprotonierten Anilins *p*-NO₂-B. b) Spektrum des vollständig protonierten Anilins *p*-NO₂-BH⁺. c) Spektrum des teilweise protonierten Anilins (durchgezogene Linie) und die Anpassung (gestrichelte Linie), die additiv ($0,128 \cdot B + 0,872 \cdot BH^+$) aus den obigen Spektren erhalten wurde. d) Residuum von dem teilprotonierten Spektrum und der Anpassung, der Maßstab der Ordinate ist identisch mit denen der Spektren. Weitere Erläuterungen im Text.

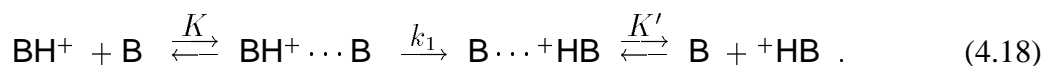
4.8a ist das UV-VIS Spektrum von *N,N*-dimethyl-*p*-nitroanilin in Acetonitril dargestellt. Durch die stark elektronenziehende Nitrogruppe in *para*-Stellung zur elektronenschiebenden Aminogruppe kommt es zum intramolekularen Charge-Transfer, woraus die intensive Absorptionsbande bei 395 nm resultiert. Erwartungsgemäß tritt in diesem langwelligen Bereich des Spektrums von dem *N,N*-dimethyl-*p*-nitroaniliniumion (Abbildung 4.8b) keine Absorption auf. Das UV-VIS Spektrum des teilprotonierten *N,N*-dimethyl-*p*-nitroanilins (Abbildung 4.8c) zeigt neben der nur schwer zu trennenden Überlagerung der Absorptionsbanden des unprotonierten Anilins bei 232 nm und des protonierten Anilins bei 245 nm deutlich die langwellige Absorption bei 395 nm. Aufgrund des geringeren Anteils an unprotoniertem Anilin ist die Intensität stark verringert, aber die Lage ist exakt die gleiche wie bei der Probe des reinen Anilins. Und die Übereinstimmung des experimentellen Spektrums und der Anpassung durch gewichtete Addition der Spektren des reinen Anilins und des vollständig protonierten Anilins ist exzellent, wie das Residuum (Abbildung 4.8d) zeigt.

Aus den Ergebnissen der Infrarot- und UV-VIS Spektren kann man zweifelsfrei schließen, daß der Anteil von Wasserstoffbrückenbindung zwischen B und BH⁺ unbedeutend ist und daß die aus den statischen Spektren gewonnenen spektralen Parameter für die teilprotonierten Systeme anwendbar sind.

4.7.3 Ausschluß von Assoziations- und Dissoziationsgleichgewichten

Berücksichtigt werden muß auch die Möglichkeit eines vorgelagerten Assoziations- oder eines nachgelagerten Dissoziationsgleichgewichtes [74],





Solange wie die Einstellung dieser Gleichgewichte schnell auf der Zeitskala des Protonentransfers stattfindet, sind die beobachtete Geschwindigkeitskonstante für den gesamten Prozeß k_{obs} und die Geschwindigkeitskonstante des Protonentransfers k_1 exakt gleich, denn bei den hier betrachteten Identitätsreaktionen heben sich die Gleichgewichtskonstanten gegenseitig auf ($K' = 1/K$).

Wenn jedoch die Gleichgewichte in Gleichung 4.18 geschwindigkeitsbeschränkend wären, bestünde ohne Kenntnis der Geschwindigkeitskonstanten keine Möglichkeit, k_1 aus k_{obs} zu berechnen. Dieser Fall kann aber aufgrund der folgenden Argumentation ausgeschlossen werden:

Wenn die Bildung des *Assoziationskomplexes* geschwindigkeitsbeschränkend wäre, dann ergäben sich für Kreuzreaktionen negative Brønstedsteigungen oder Brønstedsteigungen größer als eins, wie Murray and Jencks [75] hervorheben. Für Protonentransferreaktionen scheint dies bislang jedoch noch nicht beobachtet worden zu sein.

Wegen der energetischen Stabilisierung, die durch eine Wasserstoffbrückenbindung bewirkt wird, ist es allerdings wahrscheinlicher, daß die *Dissoziation* des wasserstoffverbrückten Komplexes in der Reaktionsfolge 4.18 geschwindigkeitsbeschränkend wäre. In diesem Fall muß die Dissoziation von $\text{BH}^+ \cdots \text{B}$ umso langsamer sein, je mehr der Komplex stabilisiert ist, d. h. je stärker die Wasserstoffbrückenbindung ist. Dementsprechend sollte die beobachtete Geschwindigkeitskonstante niedriger sein, je besser das Vermögen des *para*-Substituent ist, als Elektronendonator zu wirken und je niedriger die Polarität des Lösemittels ist. In beiden Fällen wird jedoch genau der entgegengesetzte Trend beobachtet (vgl. Tabelle 4.8 und 4.9). Eine geschwindigkeitsbeschränkende Dissoziation des wasserstoffverbrückten Komplexes steht also im Widerspruch zu den experimentellen Ergebnissen.

Daraus ergibt sich die Schlußfolgerung, daß die Assoziations–Dissoziationsgleichgewichte entsprechend Gleichung 4.18 nicht geschwindigkeitsbestimmend sein können und daß die beobachteten Geschwindigkeitskonstanten direkt zum Protonentransferschritt gehören.

R	CH ₃	Br	COOEt	CN	NO ₂
σ^+	-0,31	0,15	0,48	0,66	0,79

Tabelle 4.11: Der Hammettparameter σ^+ für die untersuchten *para*-Substituenten **R**. Alle Werte sind [76] entnommen.

4.8 Erklärung der intrinsische Aktivierungsbarriere durch ein „Valence Bond Configuration Mixing“-Modell

Wie Abbildung 4.9 zeigt, besteht eine gute lineare Korrelation zwischen der in der beschriebenen Weise (siehe Abschnitt 4.3) gemessenen intrinsischen Barriere ΔG_0^\ddagger und dem Hammettparameter σ^+ , dessen Werte für die untersuchten *para*-Substituenten in Tabelle 4.11 angegeben sind. Die Abbildung 4.9 unterscheidet sich in ihren Implikationen von einer üblichen Hammettauftragung in entscheidender Weise: Letztere ist entweder eine lineare Beziehung zwischen freien Enthalpien oder – wenn sie von der Art $\log k$ gegen Hammettparameter ist – spiegelt den Einfluß der Triebkraft einer Reaktion auf ihre Geschwindigkeit wider. Für die hier besprochenen Selbstaustauschreaktionen ist aber ΔG^\ominus gleich null und die Auftragung zeigt, wie die *intrinsische* Barriere ΔG_0^\ddagger von einem elektronischen Parameter der Reaktanden abhängt.

Während σ^+ selbst keine Moleküleigenschaft der Substrate ist, steht dieser Parameter dennoch mit solchen in Beziehung: Es ist wohlbekannt, daß σ^+ ein quantitatives Maß für die Elektronendichte am Stickstoff in diesen Verbindungen darstellt, und die Basizität wie auch das Ionisationspotential I_v von **B** lineare Funktionen von σ^+ sind [77–80]. Dieser Zusammenhang ist grundlegend für die im folgenden gegebene theoretische Interpretation. Man sieht, daß ΔG_0^\ddagger eine lineare Funktion der Elektronendichte am Stickstoffatom ist und umso niedriger liegt je höher die letztere ist. Als qualitativer Trend wurde dieses Verhalten bereits beschrieben [13, 14], eine lineare Beziehung wurde aber meines Wissens noch nicht beobachtet.

Diese Befunde lassen sich durch ein „Valence Bond Configuration Mixing“ (VBCM) Modell erklären [81,82]. Solche Modelle wurden von Pross und Shaik eingeführt und mit großem Er-

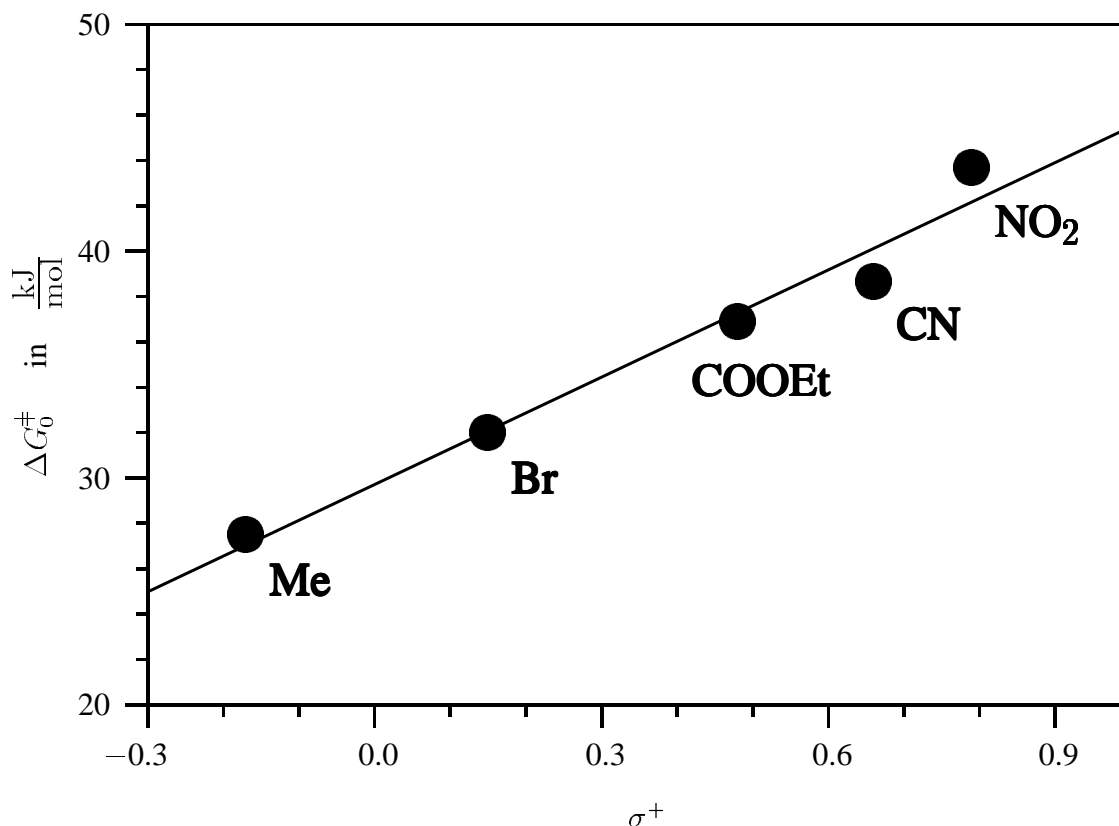


Abbildung 4.9: Protonenselbstaustausch von *para*-substituierten *N,N*-Dimethylanilinen in Acetonitril. Der Graph zeigt die intrinsische Barriere als Funktion des Hammett-Parameters σ^+ . Die Bezeichnungen an den Datenpunkten geben den *para*-Substituenten an.

folg auf verschiedene Klassen chemischer Reaktionen angewendet, wie zum Beispiel nucleophile aliphatische Substitutionen oder Cycloadditionen [83]. Der Vorteil einer Valenzbond (VB) Beschreibung gegenüber einer Molekülorbital (MO) Beschreibung liegt darin, daß VB Konfigurationen chemisch „verständlicher“ sind in dem Sinn, daß sie sich direkt in ein chemisches Bild und vor allem in die übliche chemische Schreibweise übersetzen lassen (siehe unten). Andererseits sind im Grenzfall unendlich großer Basissätze und vollständiger Konfigurationswechselwirkung VB und MO Modelle vollständig äquivalent.

Der Grundgedanke des VBCM Ansatzes ist, daß die Aktivierungsbarriere einer chemischen Reaktion durch eine vermiedene Kreuzung von VB Konfigurationen entsteht. Ein Minimalatz von zwei Konfigurationen ist oft ausreichend, nämlich die Eduktkonfiguration, welche

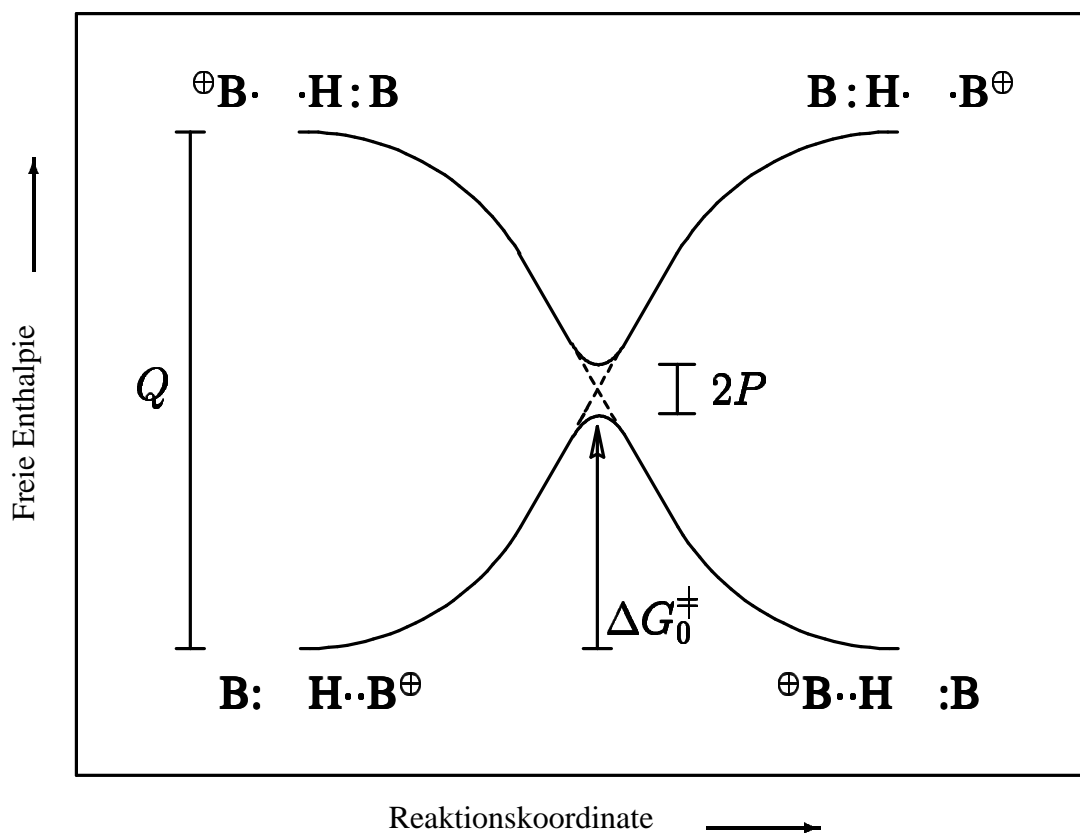


Abbildung 4.10: „Valence bond configuration mixing“ Modell für Protonenselbstaustausch zwischen einer Base B und ihrer konjugierten Säure BH⁺. Weitere Erklärung im Text.

die beste VB Beschreibung der reagierenden Zentren in den Edukten liefert und die Produktkonfiguration, die das Analogon für die Produkte darstellt.

In der VBCM-Darstellung des Protonenselbstaustausches zwischen einer Base B und ihrer konjugierten Säure BH⁺ (Abbildung 4.10) umfaßt jede Konfiguration das einsame Elektronenpaar am Stickstoff und die NH-Bindung in BH⁺. Deswegen repräsentiert man die Eduktkonfiguration (links unten in dem Diagramm) als B: H·B[⊕] und die Produktkonfiguration (rechts unten) als [⊕]B·H :B. Die freien Enthalpien dieser Konfigurationen sind selbstverständlich gleich, was für jede Selbstaustauschreaktion gilt. Die Übertragung des Protons in jede der beiden Richtungen wird begleitet von einem Anwachsen der freien Enthalpie der entsprechende Ausgangskonfiguration, da die NH-Bindung gedehnt werden muß und eine ungünstige Dreielektronenwechselwirkung zwischen dem einsamen Elektronenpaar und

dem sich nähernden Wasserstoffatom entsteht. Bei der jeweiligen Endgeometrie ist die Anfangskonfiguration deshalb eine angeregte Konfiguration. Die Eduktkonfiguration bei der Produktgeometrie (rechts oben in Abbildung 4.10) läßt sich als $\text{B:H} \cdot \cdot \text{B}^\oplus$ repräsentieren, die Produktkonfiguration in der Eduktgeometrie (links oben) als $^\oplus\text{B} \cdot \cdot \text{H:B}$. Aufgrund der Symmetrie der Reaktion sind beide Anregungsenergien identisch.

Es ist offensichtlich, daß sich die beiden Konfigurationskurven während der Reaktion schneiden würden, wie dies durch die gestrichelten Linien in der Abbildung angedeutet ist. In der Nachbarschaft des Kreuzungspunktes sind die Konfigurationen aber entartet oder fast entartet, so daß jede Wechselwirkung zwischen ihnen – wie sie durch das Matrixelement $\langle \psi_p | \hat{\mathcal{H}} | \psi_e \rangle$ gegeben ist, bei dem ψ_e und ψ_p die Konfigurationen der Edukte beziehungsweise der Produkte sind und $\hat{\mathcal{H}}$ der Hamiltonoperator ist – eine Niveaufspaltung bewirkt. Die Größe dieser Aufspaltung $2P$ wird durch das Verhältnis von $|\langle \psi_p | \hat{\mathcal{H}} | \psi_e \rangle|$ zum Energieabstand $|G(\psi_p) - G(\psi_e)|$ in Abwesenheit einer Wechselwirkung zwischen den Konfigurationen bestimmt. Sie ist deshalb beim Kreuzungspunkt am größten und nimmt monoton ab, wenn sich das System von diesem entfernt. Wegen dieser Mischung der Konfigurationen verbinden die resultierenden Kurven (die durchgezogenen Linien im Mittelteil der Abbildung) nicht mehr die selben Konfigurationen auf beiden Seiten des Diagramms. Vielmehr findet um den vermiedenen Kreuzungspunkt herum ein Wechsel der Konfigurationen statt.

Der aktivierte Komplex entspricht dem höchsten Punkt der unteren Kurve in Abbildung 4.10. Aus einfachen geometrischen Erwägungen ist die intrinsische Barriere ΔG_0^\ddagger durch Gleichung 4.19 gegeben,

$$\Delta G_0^\ddagger = f \cdot Q - P \quad . \quad (4.19)$$

Der Faktor f berücksichtigt die Lage des Übergangszustandes, er hängt deshalb von der Thermodynamik der Reaktion (die im Falle des Selbstaustausches thermoneutral ist) und der funktionalen Form der Kurven ab. Innerhalb einer homologen Reihe kann sich diese Form schwerlich verändern, so daß f konstant sein sollte. Die Anfangsaufspaltung Q beschreibt den Abstand der Konfigurationskurven vor der Reaktion, also für Edukte und Produkte bei der Eduktgeometrie. Somit stellt Q die freie Energie dar, welche benötigt wird, um die Eduktkonfiguration vertikal anzuregen. Der Aufspaltungsparameter P wird in erster Linie von der

Symmetrie beeinflusst (beispielsweise ist P direkt für die Woodward–Hoffmann Regeln verantwortlich [82]) und sollte deshalb innerhalb der homologen Reihe ebenfalls konstant sein.

Trotz der Unterschiede in der Schreibweise ist dieses VBCM Modell im wesentlichen identisch mit der Marcustheorie des Elektronentransfers [29, 32]: Der Marcusausdruck für die intrinsische Barriere beim Elektronentransfer ist

$$\Delta G_0^\ddagger = \lambda/4 \quad , \quad (4.20)$$

wobei die sogenannte Reorganisationsenergie λ diejenige Energie ist, welche benötigt wird, um die Geometrie der Reaktanden (einschließlich der Solvathülle) zu jener der Produkte zu verzerren ohne das Elektron zu übertragen. Es ist offensichtlich, daß λ mit der Anfangsaufspaltung Q des VBCM Ansatzes übereinstimmt. Weiterhin nimmt das Marcusmodell nichtadiabatischen Elektronentransfer (d.h., vernachlässigbares P) und parabolische Potentialkurven an. Aufgrund der letzteren Bedingung wird f gleich $1/4$, so daß Gleichung 4.19 in Gleichung 4.20 übergeht.

Wenden wir uns wieder der Diskussion von Gleichung 4.19 zu. Die Abhängigkeit der intrinsischen Barriere ΔG_0^\ddagger von den elektronischen Eigenschaften der Substrate beruht offensichtlich auf der Abhängigkeit der Größe Q von diesen. Mit dem vertikalen Übergang von der VB Konfiguration der Edukte zu jener der Produkte läßt sich ein konkretes chemisches Bild verbinden: Das einsame Elektronenpaar in **B** muß vertikal oxidiert und das dabei freigesetzte Elektron vom antibindenden Orbital der NH-Bindung in **BH**⁺ aufgenommen werden. Diese Vorstellung führt sofort zu einer linearen Beziehung

$$\Delta G_0^\ddagger = a \cdot I_v - E(\sigma_{\text{NH}}^*) + b \quad (4.21)$$

mit den Konstanten a und b . Da das Oxidationspotential von **B** in Lösung für die meisten der untersuchten *N,N*-Dimethylaniline nicht erhältlich ist, da sie irreversible Redoxsysteme darstellen [78], wird in Gleichung 4.21 das (vertikale) Ionisationspotential I_v in der Gasphase verwendet, welches bekanntermaßen proportional zum Oxidationspotential ist [82]. AM1 Berechnungen zeigen, daß die NH-Bindung in **BH**⁺ vorzugsweise in der Ebene des aromatischen Rings liegt. Da der elektronische Einfluß des *para*-Substituenten hauptsächlich über

das π -System vermittelt wird, ist aus diesem Grund nur eine vernachlässigbare Wechselwirkung zwischen *para*-Substituenten und der NH-Bindung möglich, und man erwartet, daß die Energie $E(\sigma_{\text{NH}}^*)$ des antibindenden Orbitals dieser Bindung innerhalb der homologen Reihe konstant ist. Dies führt zu einer linearen Beziehung zwischen ΔG_0^\ddagger und I_v (Gleichung 4.22) und erklärt mittels des bekannten linearen Zusammenhanges von I_v und σ^+ [80] die experimentell beobachtete Abhängigkeit (Abbildung 4.9) der intrinsischen Barriere vom Hammettparameter σ^+ ,

$$\Delta G_0^\ddagger = a' \cdot I_v + b' = a'' \cdot \sigma^+ + b'' \quad . \quad (4.22)$$

In der Literatur werden häufig die intrinsischen Barrieren von Protonenübertragungen mit dem „principle of non-perfect synchronization“ (PNS, s. Abschnitt 2.2) erklärt. Das PNS erlaubt eine quantitative Korrelationen zwischen ΔG_0^\ddagger , Brønstedsteigungen und der Thermodynamik: $\delta \Delta G_0^\ddagger f = (\lambda_f - \beta_B) \delta \Delta G^\ominus f$ (Gleichung 2.11, Erläuterungen s. Seite 11). Für die hier untersuchten Protonenselbstaustauschreaktionen ist jedoch $\Delta G^\ominus = 0$, die Bestimmung der Brønstedkoeffizienten λ_f bzw. β_B ist mithin nicht möglich. Darüber hinaus gestattet der VBCM Ansatz im Gegensatz zum PNS eine quantitative Verhersagen von ΔG_0^\ddagger aus Molekülparametern. Dabei beruht er einerseits auf einer quantenmechanischen Basis, ist aber andererseits genauso intuitiv und transparent wie das PNS und sollte daher bevorzugt werden.

Kapitel 5

Methodische Neuentwicklungen

5.1 Referenzdekonvolution in der Frequenzdomäne

5.1.1 Einleitung

Ein experimentelles Spektrum stellt immer eine Faltung des eigentlichen, idealen Spektrums mit einer Übertragungsfunktion des Meßgerätes dar. Die dadurch verursachten Verfälschungen der Linienform, der Peakhöhe oder der Lage der Peaks können die Auswertung erschweren und zu falschen Werten der spektralen oder kinetischen Parameter führen. Obwohl einige der instrumentellen Unvollkommenheiten die Signale in spezifischer Weise verfälschen (beispielsweise die Auswirkung eines Temperaturgradienten in der Probe), beeinflussen doch die meisten Fehlerquellen (allen voran die B_0 -Feldinhomogenität) alle Signale des Spektrums in der gleichen Weise, d. h. die Übertragungsfunktion ist frequenzunabhängig. Die dadurch resultierenden Fehler können durch eine Referenzdekonvolution eliminiert werden. Diese Technik beruht darauf, daß es im Spektrum ein Signal gibt, dessen ideale Linienform bekannt ist. Aus der Form dieses Referenzsignals im experimentellen Spektrum leitet man eine Korrekturfunktion ab, die dann auf das gesamte Spektrum angewendet wird. Seit der ersten Anwendung 1977 in der NMR-Differenzspektroskopie [84, 85] hat die Referenzdekonvolution weitverbreitete Anwendung in verschiedenen Bereichen der hochauflösenden NMR-Spektroskopie gefunden [86–88], insbesondere in der Kern-Overhauser Differenzspektroskopie [89], in zweidimensionalen NMR-Experimenten [90], bei pulsed-field-gradient (PFG)

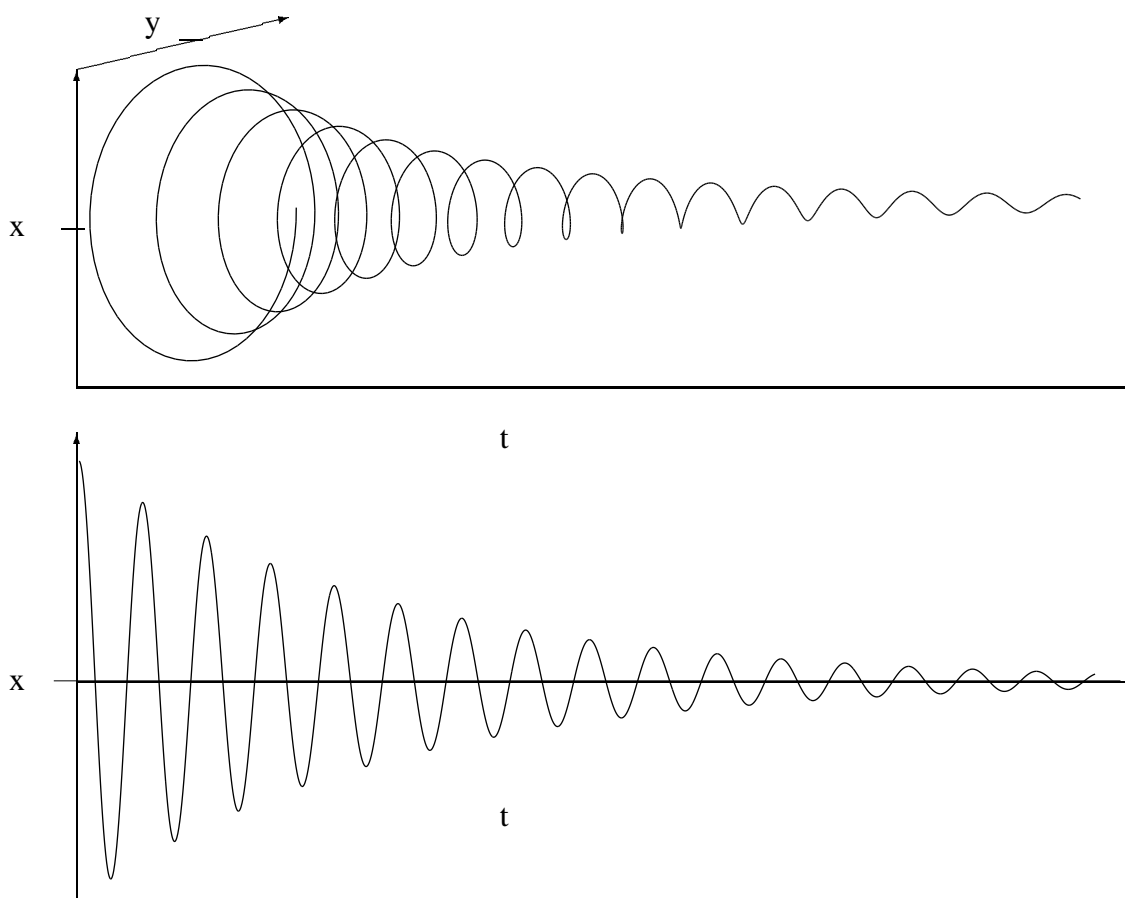


Abbildung 5.1: Der freie Induktionsabfall eines Singulettsignals. Oben ist das komplexe Spektrum, unten der Realteil dargestellt. Erläuterungen im Text.

Methoden [91] und in der dynamischen NMR-Spektroskopie mit vollständiger Linienformanalyse [92].

In allen bisher in der NMR-Literatur veröffentlichten Anwendungen der Referenzdekonvolution wurde diese in der Zeitdomäne durchgeführt. Dies ist vom Standpunkt des Rechenaufwandes her extrem effizient, da es nur eine punktweise durchzuführende Division beziehungsweise Multiplikation des freien Induktionsabfalls erfordert (vgl. Gleichung 5.6). Wenn jedoch das Referenzsignal eine Multiplettstruktur besitzt und der freie Induktionsabfall daher Nulldurchgänge aufweist, können numerische Instabilitäten entstehen. Die Gründe hierfür sollen kurz diskutiert werden. Abbildung 5.1 zeigt den freien Induktionsabfall eines einzelnen Singulettsignals. Mathematisch wird dessen FID beschrieben durch

$$A \cdot e^{-t/T_2} \cdot e^{i\omega t} = A \cdot e^{-t/T_2} \cdot (\cos \omega t + i \sin \omega t) \quad . \quad (5.1)$$

Dabei ist A die Amplitude des Signales. Der erste Exponentialterm beschreibt den natürlichen Abfall des Signales entsprechend seiner transversalen Relaxationszeit T_2 . Die Oszillation, die der zweite Exponentialterm beschreibt, wird durch die Differenz der Larmorfrequenz der im Magnetfeld präzedierenden Spins und der Frequenz des rotierenden Koordinatensystems bewirkt. Sie ist proportional zur Verschiebung des Signales relativ zum Mittelpunkt des Spektrums in der Frequenzdomäne. In Abbildung 5.1 ist unten der Realteil des FIDs dargestellt. Dieser ist zu den Zeitpunkten, wenn $t = n/4\nu$ ($n = 1, 2, \dots$) ist, gleich null. Doch genau zu den Zeitpunkten, wo der Kosinusterm im Realteil null wird, ist der Sinusterm im Imaginärteil gleich eins. Der Betrag von $\exp(i\omega t)$ ist deshalb unabhängig von der Zeit immer gleich eins und der Betrag des FIDs wird nur durch den Exponentialterm $\exp(-t/T_2)$ bestimmt. Nulldurchgänge können im komplexen FID daher nicht auftreten und bei der Division durch diesen FID entstehen keine Probleme. Die Dekonvolution mit einem Singulett-signal als Referenz kann damit effizient in der Zeitdomäne durchgeführt werden.

Anders sieht die Situation bei einem Multiplettsignal aus. Hier wird ein zusätzlicher Term zur Beschreibung des FID benötigt. Im einfachsten Fall, für ein Doublett, ergibt sich

$$A \cdot e^{-t/T_2} \cdot e^{i\omega t} \cdot \cos(\pi Jt) \quad (5.2)$$

Bedingt durch die Symmetrie jeder Aufspaltung in der Frequenzdomäne, ist der entsprechende Term in der Fouriertransformierten (Zeitdomäne) real. Daher ist an den Zeitpunkten $t = n/2J$ ($n = 1, 2, \dots$) der Betrag des FIDs gleich null (Abbildung 5.2). Bei einem digitalisierten Spektrum sind die Werte der Punkte im allgemeinen nicht exakt null, aber die Division durch die sehr kleinen Werte führt zu Instabilitäten bei der Dekonvolution, was die Verwendung von Doubletts oder Signalen höherer Multiplizität als Referenz ausschließt. Dies beschränkt die Anwendbarkeit der Referenzdekonvolution, da die meisten Spektrum kein geeignetes Singulett-signal enthalten. Obwohl das Problem gelöst werden könnte, indem man der Probe eine Substanz, die ein solches Signal erzeugt, zugibt, ist dies häufig

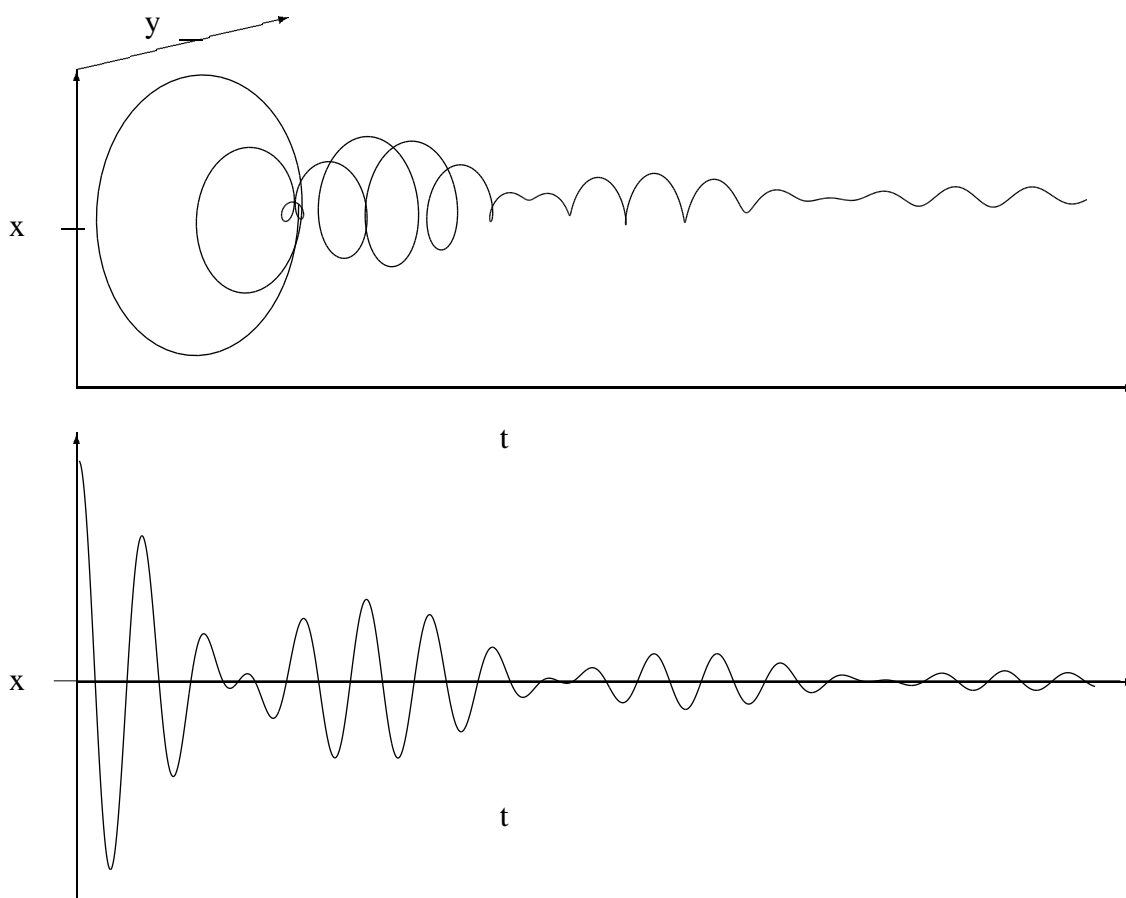


Abbildung 5.2: Der freie Induktionsabfall eines Doublettsignales. Oben ist das komplexe Spektrum, unten der Realteil dargestellt. Erläuterungen im Text.

unerwünscht (z. B. wenn die Probe für andere Experimente benötigt wird und die Referenzsubstanz daher wieder abgetrennt werden muß oder weil Wechselwirkungen der Referenzsubstanz mit anderen Komponenten der Probe entstehen können) oder gar nicht möglich (z. B. in der *in vivo* NMR Spektroskopie).

Für die Anwendung in dieser Arbeit wurde daher die Referenzdekonvolution in der Frequenzdomäne entwickelt. Diese Methode ist mathematisch besser konditioniert, allerdings stellt sie höhere Anforderungen an die Rechenleistung. Der Rechenaufwand ist jedoch nicht so groß, wie er auf den ersten Blick scheinen mag, da unter normalen Umständen die Übertragungsfunktion auf ein ziemlich schmales Frequenzintervall beschränkt ist. Um einen bestimmten Datenpunkt zu korrigieren, muß daher nur eine kleine Anzahl von Punkten in dessen Nachbarschaft berücksichtigt werden. Der Hauptvorteil dieses Ansatzes liegt darin, daß er es gestattet, Multiplettsignale (beispielsweise den ubiquitären Lösemittelpeak, der für eine

ganze Reihe der üblichen Lösemittel ein Multiplett ist) als Referenzsignal zu benutzen. Dies kann die Anwendungsmöglichkeiten der Referenzdekonvolution beträchtlich erweitern.

5.1.2 Mathematische Grundlagen

Das experimentelle Spektrum in der Frequenzdomäne $S_{exp}(\omega)$ stellt eine Faltung des idealen Spektrums $S_{id}(\omega)$ mit der Übertragungsfunktion $R(\omega)$ des Meßgerätes dar,

$$S_{exp}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} S_{id}(\omega') \cdot R(\omega - \omega') d\omega' \quad . \quad (5.3)$$

Nach dem Faltungstheorem der Fouriertransformation ist Gleichung (5.3) äquivalent zur Multiplikation des idealen freien Induktionsabfalls $S_{id}(t)$ mit der fouriertransformierten Übertragungsfunktion $R(t)$ des Meßgerätes,¹

$$S_{exp}(t) = S_{id}(t) \cdot R(t) \quad . \quad (5.4)$$

Aus Gleichung (5.4) ist sofort offensichtlich, daß das ideale Zeitdomänensignal durch Multiplikation des experimentellen freien Induktionsabfalls mit $1/R(t)$ zurückgewonnen werden kann. Ebenso kann das ideale Spektrum durch eine Konvolution des experimentellen Spektrums mit der Fouriertransformierten von $1/R(t)$ wiederhergestellt werden:

$$S_{id}(t) = \frac{S_{exp}(t)}{R(t)} \quad (5.5)$$

$$S_{id}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} S_{exp}(\omega') \cdot C(\omega - \omega') d\omega' \quad (5.6)$$

$$C(\omega) = \mathcal{FT} \left(\frac{1}{R(t)} \right) \quad (5.7)$$

¹Zur einfacheren Zuordnung werden dieselben Symbole für die korrespondierenden Zeit- und Frequenzdomänenfunktionen verwendet. Zur Unterscheidung wird explizit die Variable t bzw. ω angegeben.

5.1.2.1 Dekonvolution in der Zeitdomäne

Die Implementierung der Referenzdekonvolution in der Zeitdomäne (free-induction-decay deconvolution for lineshape enhancement, FIDDLE) ist in einigen Publikationen [86–88] genau beschrieben und soll daher hier nur kurz skizziert werden: Der experimentelle FID $S_{exp}(t)$ wird auf die doppelte Länge mit Nullen aufgefüllt („zero-filling“) und fouriertransformiert. Phase und Basislinie des Spektrums $S_{exp}(\omega)$ werden korrigiert. Der Imaginärteil (Dispersionsmodus) von $S_{exp}(\omega)$ sowie alle Signale im Realteil (Absorptionsmodus) bis auf das Referenzsignal werden gleich null gesetzt, d. h. nur der Absorptionsmodus des Referenzsignals wird beibehalten. Dieses wird invers fouriertransformiert und die zweite Hälfte des symmetrischen FIDs verworfen, womit man das experimentelle Referenzsignal $S_{ref,exp}(t)$ erhält. Dann wird das ideale Referenzsignal $S_{ref,id}(t)$ konstruiert, entweder direkt in der Zeitdomäne oder in der Frequenzdomäne mit anschließender inverser Fouriertransformation. Das korrigierte Zeitdomänensignal $S_{corr}(t)$ erhält man schließlich aus

$$S_{corr}(t) = \frac{S_{ref,id}(t)}{S_{ref,exp}(t)} \cdot S_{exp}(t) \quad . \quad (5.8)$$

Verwendet man ein Singulettsignal als Referenz, so ist dieser Algorithmus mathematisch gut konditioniert. Aber Referenzsignale mit einer Multipllettstruktur führen zu Nullstellen in der Zeitdomäne. Zu diesen Zeitpunkten enthält der freie Induktionsabfall keinerlei Informationen über die Abweichungen des experimentellen Signales vom idealen Signal. In einem hypothetischen rauschfreien Experiment werden der Zähler $S_{ref,id}(t)$ und Nenner $S_{ref,exp}(t)$ des Bruches in Gleichung 5.8 gleichzeitig null und der resultierende unbestimmte Ausdruck kann mathematisch gelöst werden. In der Gegenwart von Rauschen entstehen jedoch Spikes und das „korrigierte“ Spektrum verdient nicht diese Bezeichnung.

In der Frequenzdomäne kann ein n -faches Multipllett durch die Faltung eines Singuletts mit n Dirac-Delta Funktionen im Abstand der Kopplungskonstanten J erhalten werden. In der Zeitdomäne kommt dies einer Multiplikation des freien Induktionsabfalls mit dem Kosinusterm $\cos^n(\pi Jt)$ gleich. Bothner-By und Dadok [93] schlagen daher vor, die Multipllettstruktur des Referenzpeaks durch Multiplikation des freien Induktionsabfalls mit $1/\cos^n(\pi Jt)$ zu eliminieren. Dies verursacht jedoch die gleichen mathematischen Probleme wie sie bei der

Division mit dem experimentellen Referenzsignal in Gleichung 5.8 auftreten. Zum Einen muß in der Nachbarschaft der Nulldurchgänge des Kosinustermes Information aus Datenpunkten des freien Induktionsabfalls gewonnen werden, deren Intensität unterhalb des Rauschlevels liegt. Zum Anderen führt jede Verzögerung zwischen dem Puls und der Datenakquisition („Preacquisition Delay“), wie sie gerätetechnisch bedingt in jedem experimentellen Spektrum vorkommt, zu einer Verschiebung der Nulldurchgänge des experimentellen Zeitdomänensignales gegen das des Kosinustermes und damit zu Spikes.

Der Ansatz von Morris und Mitarbeitern [94] zur Verwendung von Multipletts als Referenzsignal basiert auf einer Interpolation über die Lücken der Zeitdomänkorrekturfunktion $C(t)$ und erfordert sorgfältige iterative Bestimmung der Schätzwerte von Kopplungskonstante, chemischer Verschiebung, Asymmetrie des Signales und Preacquisition Delay. Wie die Autoren selbst betonen, ist die Anwendbarkeit ihres Algorithmus auf Dublettsignale beschränkt. Mit Referenzsignalen höherer Multiplizität weist der freie Induktionsabfall in der Nachbarschaft der Nulldurchgänge größere Bereiche auf, in denen das Signal unter den Rauschlevel abfällt. Die Interpolation müßte dann über Intervalle ausgeführt werden, die zu breit sind für zufriedenstellende Ergebnisse.

Offensichtlich liegt die Quelle der Stabilitätsprobleme bei der Dekonvolution in der Zeitdomäne in der Tatsache, daß jeder Datenpunkt der Korrekturfunktion $C(t)$ aus genau einem Punkt des freien Induktionsabfalls ermittelt wird. Zu den Zeitpunkten, wo das Zeitdomänensignal nicht genügend Informationen über die Übertragungsfunktion des Meßgerätes enthält, d. h. in denen das ideale Signal nahezu null ist und daher unterhalb des Rauschlevels liegt, können daher genaue Werte für $C(t)$ nicht ermittelt werden.

5.1.2.2 Dekonvolution in der Frequenzdomäne

Im Gegensatz zur Dekonvolution in der Zeitdomäne wird bei der Dekonvolution in der Frequenzdomäne jeder Datenpunkt der Korrekturfunktion $C(\omega)$ aus einem Intervall von Datenpunkten des Spektrums bestimmt, daher werden die oben genannten Probleme in der Frequenzdomäne vermieden.

Im streng mathematischen Sinne ist das Stabilitätsproblem durch diesen Ansatz nicht vollständig beseitigt, da Situationen auftreten könnten, in denen $C(\omega)$ nicht existiert oder nicht

eindeutig ist [95]. Die würde jedoch bedeuten, daß $C(t)$ nicht fouriertransformiert werden kann. In diesem pathologischen Fall ist es daher unwahrscheinlich, daß die Dekonvolution in der Zeitdomäne zum Erfolg führen würde. Abgesehen von dieser eher theoretischen Beschränkung sind die Anforderungen an die Rechenleistung sicherlich höher, wenn die Dekonvolution in der Frequenzdomäne ausgeführt wird. Zum Einen ist dies allerdings kein grundsätzliches Hindernis, umso mehr, wenn man die gegenwärtige Entwicklung der Computertechnik bezüglich Preis und Rechengeschwindigkeit betrachtet. Zum Anderen ist es normalerweise ausreichend eine Korrekturfunktion anzuwenden, deren Größe nur ein Bruchteil der Größe des gesamten Spektrums darstellt, d. h. in der Größenordnung von einigen hundert Datenpunkten liegt.

Ein weiterer Vorteil der Dekonvolution in der Frequenzdomäne ist, daß das Referenzsignal nicht vollständig isoliert von anderen Signalen des Spektrums liegen muß, wie dies der Fall ist bei der Dekonvolution in der Zeitdomäne. Dort führt die inverse Fouriertransformation von $S_{exp}(\omega)$ zu Artefakten, wenn das Referenzsignal im gewählten spektralen Fenster nicht nahezu vollständig auf die Basislinie abgefallen ist.

5.1.3 Bestimmung der Korrekturfunktion

Für die diskrete Konvolution eines experimentellen Spektrums S_i^{exp} mit einer Korrekturfunktion C_i , wobei beide nur über einen endlichen Bereich definiert sind, geht Gleichung (5.6) über in

$$S_k^{corr} = \sum_{i=k-n}^{k+n} S_i^{exp} \cdot C_{k-i} \quad . \quad (5.9)$$

S_k^{corr} bezeichnet dabei das korrigierte Spektrum. Eine analoge Gleichung gilt für die Beziehung zwischen dem experimentellen Referenzsignal X_i und der idealen Referenz R_k . Die Korrekturfunktion ist dabei dieselbe wie in Gleichung (5.9),

$$R_k = \sum_{i=k-n}^{k+n} X_i \cdot C_{k-i} \quad . \quad (5.10)$$

Die Breite des idealen Referenzsignals sei m Datenpunkte. Aus den letzten beiden Gleichungen sieht man, daß die Korrekturfunktion eine Breite von $2n + 1$ Datenpunkten hat. Das korrigierte Spektrum ist daher auf jeder Seite um n Datenpunkte kürzer als das experimentelle Spektrum und man benötigt ein Intervall von $m + 2n + 1$ Datenpunkten aus dem experimentellen Spektrum, um die Korrekturfunktion zu bestimmen.

Um negative Indizes zu vermeiden, werden die diskreten Funktionen X und C ersetzt durch die verschobenen Funktionen x und c , die Beziehung zwischen ihnen ist dabei gegeben durch

$$X_p = x_{p+n} \quad (5.11)$$

$$C_q = c_{n+1-q} \quad (5.12)$$

Mit diesen neuen Variablen kann man das lineare Gleichungssystem der Gleichung (5.10) sehr übersichtlich in der Matrix-Notation schreiben als

$$\vec{r} = \mathbf{X} \cdot \vec{c} \quad (5.13)$$

$$\begin{pmatrix} R_1 \\ R_2 \\ \vdots \\ R_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_1 & x_2 & \cdots & x_{2n+1} \\ x_2 & x_3 & \cdots & x_{2n+2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_m & x_{m+1} & \cdots & x_{2n+m} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_{2n+1} \end{pmatrix}$$

Wenn $m < 2n + 1$ ist, d. h. wenn die Breite der Korrekturfunktion größer ist als die Breite des idealen Referenzsignals, ist das lineare Gleichungssystem unterbestimmt und eine eindeutige Lösung der Gleichung 5.13 ist nicht möglich.

Für $m = 2n + 1$ ist die Matrix \mathbf{X} quadratisch und es existiert genau eine Lösung, vorausgesetzt, daß \mathbf{X} nicht singulär ist.

In der Praxis ist jedoch nur der Fall, daß $m > 2n + 1$ für die Durchführung der Dekonvolution relevant. Dann ist das System überbestimmt und es existiert mehr als eine Lösung. Da

das experimentelle Spektrum von Rauschen überlagert ist, sind diese Lösungen im allgemeinen nicht identisch. Unter diesen Bedingungen kann jedoch eine *optimale* Lösung gesucht werden, die zu einem Minimalwert von χ^2 führt,

$$\chi^2 = (\mathbf{X} \cdot \vec{c} - \vec{r})^2 \quad . \quad (5.14)$$

Diese optimale Lösung läßt sich berechnen, indem man die *Normalgleichungen* des linearen Gleichungssystemes löst. Dazu wird Gleichung 5.13 von links mit der transponierten Matrix \mathbf{X}^T multipliziert,

$$\mathbf{X}^T \cdot \vec{r} = \mathbf{X}^T \mathbf{X} \cdot \vec{c} \quad . \quad (5.15)$$

Die Dimension des Vektors auf der linken Seite von Gleichung 5.15 wird dadurch von m auf $2n + 1$ erniedrigt. Der Vektors $\mathbf{X}^T \cdot \vec{r}$ enthält aber weiterhin den vollständigen Informationsgehalt aller m Datenpunkte des idealen Referenzsignals \vec{r} . Ebenso wird die Rechteckmatrix \mathbf{X} der Dimension $(2n + 1) \times m$ transformiert in eine $(2n + 1) \times (2n + 1)$ dimensionale quadratischen Matrix $\mathbf{X}^T \mathbf{X}$, die weniger Speicherplatz beansprucht. Die Elemente der Matrix $\mathbf{X}^T \mathbf{X}$ werden berechnet aus

$$(\mathbf{X}^T \mathbf{X})_{ij} = \sum_{k=0}^{m-1} x_{i+k} \cdot x_{j+k} \quad . \quad (5.16)$$

Es ist offensichtlich, daß die Matrix $\mathbf{X}^T \mathbf{X}$ symmetrisch ist und in einfacher Weise direkt aus dem experimentellen Referenzsignal aufgebaut werden kann. Durch Ableitung der Gleichung 5.14 kann gezeigt werden, daß die Normalgleichungen (Gleichung 5.15) das Problem der Minimierung der Fehlerquadratsumme wirklich lösen [96].

Um die Korrekturfunktion aus Gleichung 5.15 zu erhalten wurden zwei Verfahren verwendet: LU Zerlegung und Singular Value Decomposition.

Bei der **LU Zerlegung** [96] wird die Matrix $\mathbf{X}^T\mathbf{X}$ in eine *untere Dreiecksmatrix* \mathbf{L} (Elemente ungleich null nur auf und unterhalb der Diagonalen) und eine *obere Dreiecksmatrix* \mathbf{U} (Elemente ungleich null nur auf und oberhalb der Diagonalen) zerlegt,

$$\mathbf{X}^T\mathbf{X} = \mathbf{L} \cdot \mathbf{U} \quad , \quad (5.17)$$

wobei die Aufteilung so erfolgt, daß die Diagonalelemente der oberen Dreiecksmatrix alle gleich eins sind. Durch die Zerlegung der Matrix wird auch Gleichung 5.15 in zwei Teilprobleme gesplittet,

$$\mathbf{X}^T \vec{\mathbf{r}} = \mathbf{L} \cdot \vec{\mathbf{y}} \quad (5.18)$$

$$\vec{\mathbf{y}} = \mathbf{U} \cdot \vec{\mathbf{c}} \quad (5.19)$$

Die beiden Gleichungssysteme 5.18 und 5.19 mit den Dreiecksmatrizen \mathbf{L} und \mathbf{U} können leicht durch Vorwärts- (Gleichung 5.20) beziehungsweise Rückwärtssubstitution (Gleichung 5.21) gelöst werden,

$$\vec{\mathbf{y}}_1 = (\mathbf{X}^T \cdot \vec{\mathbf{r}})_1, \mathbf{y}_i = (\mathbf{X}^T \cdot \vec{\mathbf{r}})_i - \sum_{j=1}^{i-1} \mathbf{L}_{ij} \cdot \vec{\mathbf{y}}_j \quad , \quad i = 2, 3, \dots, 2n + 1 \quad (5.20)$$

$$\vec{\mathbf{c}}_{2n+1} = \vec{\mathbf{y}}_{2n+1}, \vec{\mathbf{c}}_i = \vec{\mathbf{y}}_i - \sum_{j=i+1}^{2n+1} \mathbf{U}_{ij} \cdot \vec{\mathbf{c}}_j \quad , \quad i = 2n, 2n - 1, \dots, 1 \quad (5.21)$$

Im Vergleich zu anderen Methoden der Lösung linearer Gleichungssysteme, beispielsweise Gauß-Jordan Eliminierung, ist die LU Zerlegung schneller und stabiler gegen Rundungsfehler. Die Stabilität ist besonders wichtig, da die Zeilen der Matrix \mathbf{X} alle aus dem jeweils nur um ein Element verschobenen Intervall des experimentellen Referenzsignals aufgebaut sind (vgl. Gleichung 5.13) und jede Zeile daher nur wenig an neuer Information enthält.

Die zweite Methode ist **Singular Value Decomposition (SVD)** [96]. Mit diesem Algorithmus wird die $(2n + 1) \times m$ Matrix \mathbf{X} in eine $(2n + 1) \times m$ spaltenorthogonale Matrix \mathbf{U} ,

eine $(2n + 1) \times (2n + 1)$ Diagonalmatrix $\text{diag}(w_j)$ und eine $(2n + 1) \times (2n + 1)$ orthogonale Matrix \mathbf{V} zerlegt, so daß gilt:

$$\mathbf{X} = \mathbf{U} \cdot \text{diag}(w_j) \cdot \mathbf{V}^T \quad (5.22)$$

Wegen den besonderen Eigenschaften dieser Matrizen ist die Lösung der Gleichung 5.13 unter gleichzeitiger Minimierung von Gleichung 5.14 für den Vektor der Korrekturfunktion \vec{c} gegeben durch [96]

$$\vec{c} = \mathbf{V} \cdot \text{diag}(1/w_j) \cdot \mathbf{U}^T \cdot \vec{r} \quad . \quad (5.23)$$

Der Rechenzeitbedarf von SVD ist etwas höher als für die LU Zerlegung, aber dafür ist SVD ein außergewöhnlich stabiles Verfahren, das sogar angewendet werden kann, wenn die Matrix singulär ist. Jede Singularität spiegelt sich darin wider, daß ein Element w_j null ist. Der gewünschte Lösungsvektor ergibt sich, indem man das zugehörige Element $1/w_j$ in Gleichung 5.23 auf null setzt. Aber auch wenn keine echte Singularität vorliegt, kann die Matrix in der Gegenwart von Rauschen numerisch nahezu singulär werden. In diesem Fall werden ein oder mehrere Elemente w_j sehr klein. Da dies einer mehrdeutigen Kombination von Eingabedaten entspricht, ergibt sich unter diesen Umständen ein stark oszillierender Lösungsvektor bei der LU Zerlegung. Mit SVD werden bessere Ergebnisse erhalten, weil die betreffende Kombination von Variablen verworfen werden kann, indem man das reziproke Element $1/w_j$ gleich null setzt.

Vor der Kalkulation werden Phase und Basislinie des Spektrums sorgfältig korrigiert. Nur der Realteil des Spektrums (Absorptionsmodus) wird zur Bestimmung der Korrekturfunktion verwendet, d. h. als experimentelles Referenzsignal x_i . Der Grund dafür ist, daß eine lorentzförmige Linie im Absorptionsmodus asymptotisch mit $1/(\omega - \omega_0)^2$, im Dispersionsmodus jedoch nur mit $1/(\omega - \omega_0)$ abfällt. Während das Absorptionsmodussignal mit seiner inversen quadratischen Abhängigkeit schnell auf eine Intensität unterhalb des Rauschlevels abnimmt, hat das Dispersionsmodussignal über einen sehr viel größeren Frequenzbereich

eine signifikante Intensität. Obwohl eine Beschneidung des Signales keine Probleme für die Dekonvolution in der Frequenzdomäne hervorruft – im Gegensatz zur Dekonvolution in der Zeitdomäne, wo die inverse Fouriertransformation des abgeschnittenen Signales zu schwerwiegenden Artefakten führen würde und wo deshalb der Imaginärteil gelöscht werden muß [88] – könnte die auslaufende Flanke eines benachbarten großen Signales in die Werte von x_i eingehen und dies hätte den gleichen störenden Effekt wie eine stark verzerrte Basislinie.

In dieser Arbeit wurden nur Referenzsignale betrachtet, die durch eine einzige Resonanzfrequenz und eine einzige Kopplungskonstante charakterisiert sind (gewöhnlich das Quintett einer CHD_2 -Gruppe, das in einer Reihe von deuterierten Lösemitteln – Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Aceton, Methanol und anderen – auftritt). Es entstehen aber keine grundsätzlich neuen Aspekte, wenn kompliziertere Referenzsignale betrachtet werden.

5.1.4 Parameter und ihre Optimierung

Spektrale Parameter sind der Offset der Basislinie, die Kopplungskonstante J , die Resonanzfrequenz ω_0 und die transversale Relaxationszeit T_2 des Referenzsignales. Davon werden nur die beiden erstgenannten optimiert. ω_0 wird aus dem experimentellen Signal bestimmt und für T_2 ein angemessener Wert gesetzt. Der Grund für diese Wahl ist, daß ein Basislinienoffset sehr viel einfacher durch einen additiven Algorithmus als durch einen multiplikativen Algorithmus (Gleichung 5.9) ausgeglichen werden kann und daß ein Fehler in der Kopplungskonstanten eine frequenzabhängige Abweichung herbeiführen würde, was nicht mit der grundlegenden Voraussetzung der Referenzdekonvolution übereinstimmen würde, daß der Fehler alle Signale des Spektrums in gleicher Weise verfälscht. Im Kontrast dazu haben kleine Abweichungen von ω_0 oder T_2 keinen entscheidenden Effekt auf das korrigierte Spektrum. Erstere führt nur zu einer geringfügigen Verschiebung des gesamten Spektrums und letztere ist äquivalent zu einer Multiplikation des FIDs mit $\exp(t/T_2^{wahr} - t/T_2)$, d. h. wenn der Wert für T_2 zu lang gesetzt wird, führt dies zu einer Reduzierung der Halbwertsbreite der Signale bei gleichzeitiger Verringerung des Signal-Rauschverhältnisses und *vice versa* bei zu kurzen T_2 -Zeiten. Solange keine unsinnigen T_2 -Zeiten gewählt werden, entstehen aber keine Stabilitätsprobleme.

Zwei weitere Parameter, die variiert werden, sind die Intervallgrößen von \vec{c} und \vec{r} . Die Anzahl $2n + 1$ der Datenpunkte von \vec{c} muß ausreichend sein, daß die Korrekturfunktion an den Intervallgrenzen nahezu vollständig auf die Nulllinie abgefallen ist (die dafür notwendige Intervallbreite ist von Stärke und Art der Linienformverfälschung abhängig, aber ein typischer Wert liegt bei 10 Hz). Jeder zusätzliche Datenpunkt bringt keinen Nutzen, verringert aber die Überbestimmtheit der Gleichung 5.13 und verschlechtert damit die Qualität der Dekonvolution. Daher sollte die Anzahl der Datenpunkte so gering wie möglich gewählt werden. Dies ist auch im Hinblick auf eine kurze Rechenzeit anzustreben, denn die Zahl der Rechenoperationen zur Zerlegung der Matrix \mathbf{X} steigt bei beiden Algorithmen proportional zur dritten Potenz der Datenpunkte an. Auch für die Breite m des experimentellen Referenzsignales gibt es ein Optimum. Denn mit zunehmender Zahl an Datenpunkten nimmt zwar einerseits der Grad der Überbestimmtheit des Gleichungssystems zu, andererseits ist die Information in jedem experimentellen Datenpunkt natürlich auch verrauscht.

Die vier Parameter (Offset, J , n und m) werden iterativ optimiert. Das Kriterium für die Güte ist dabei die Ähnlichkeit zwischen dem idealen Referenzsignal und dem entfalteten experimentellen Referenzsignal. Dieser Ansatz ist nur bei einer Dekonvolution in der Frequenzdomäne möglich, denn bei der Dekonvolution in der Zeitdomäne berechnet man einen Datenpunkt der Korrekturfunktion aus genau *einem* Datenpunkt des Referenzsignales und korrigiert mit diesem Datenpunkt dann den *einen* zugehörigen Datenpunkt des experimentellen Spektrums (vergleiche Gleichung 5.8). Daher erhält man für das Referenzsignal immer *genau* das ideale Signal, welches man vorgegeben hat. Und zwar auch dann, wenn die „Korrekturfunktion“ ungeeignet ist und die anderen Signale des Spektrums bis zur Unkenntlichkeit verzerrt werden. Dagegen werden bei der Dekonvolution in der Frequenzdomäne die Datenpunkte der Korrekturfunktion aus m Datenpunkten des Referenzsignales bestimmt und bei der Konvolution des experimentellen Spektrums mit der Korrekturfunktion wird jeder Datenpunkt des Spektrums mit den $2n + 1$ Datenpunkten der Korrekturfunktion multipliziert (vergleiche Gleichung 5.9). Man erhält daher auch das Referenzsignal nur fehlerbehaftet zurück. Dieser Fehler ist aber umso geringer, je genauer die Kopplungskonstante und der Offset des idealen Referenzsignales denen des experimentellen Referenzsignales entsprechen und je besser die spektrale Breite des Referenzsignales und der Korrekturfunktion eine Lösung der Gleichung 5.13 erlauben.

Die oben genannte „Ähnlichkeit“ der beiden Signale wird dabei analog zu Gleichung 5.14 durch die Fehlerquadratsumme σ^2 definiert,

$$\sigma^2 = \sum_{k=1}^{m_{\max}} \left(r_k - \sum_{i=k}^{2n+k} (x_i \cdot c_{i+1-k}) \right)^2 . \quad (5.24)$$

Die Berechnung erfolgt hierbei über ein Intervall *konstanter* Breite mit m_{\max} Datenpunkten. Dieses Intervall ist mindestens so groß wie das zur Dekonvolution verwendete Intervall des experimentellen Referenzsignales, d. h. $m_{\max} \geq m$.

Für die Minimierung von σ^2 wird ein Simplex-Algorithmus nach Nelder und Mead [96] verwendet, da dieser keine Ableitungen benötigt und eine einfache Implementierung der Randbedingungen gestattet, daß m größer sein muß als $2n + 1$, aber nicht kleiner als eins werden darf. Wenn der Simplex-Algorithmus Parameter vorschlägt, die diese Bedingungen verletzen, wird ohne Ausführung der Dekonvolution der Fehlerquadratsumme σ^2 „unendlich“ (exakt 10^{300} , ein Wert, der weit oberhalb des Bereiches liegt, den σ sonst erreicht) zugewiesen und der Simplex-Algorithmus erneut gestartet. Eine weitere Randbedingung ist die maximale Breite des Referenzsignales m_{\max} . Dieser Wert wird beispielsweise durch benachbarte Signale im Spektrum begrenzt. Die Beschränkung ist allerdings nicht so streng wie bei den obigen Randbedingungen und eine „harte“ Grenze kann zu Oszillationen des Simplex führen. Daher wird hier eine „weiche“ Grenze verwendet und der Wert von σ^2 progressiv erhöht:

$$\sigma^2 = \sigma^2 \cdot e^{a(m/m_{\max}-1)} \quad \text{für } m > m_{\max} \quad (5.25)$$

Damit keine Entartung des Simplex eintritt, werden für die Breite des idealen Referenzsignales und der Korrekturfunktion kontinuierliche Variablen verwendet und die Werte für jede Berechnung auf die diskreten Variablen m und n abgebildet.

Zur Reduzierung der Rechenzeit wird während der Parameteroptimierung Vorteil aus einer Eigenschaft gezogen, die sowohl der LU Zerlegung als auch der SVD zu eigen ist: Der weitaus größte Anteil des Rechenaufwandes wird für die Zerlegung der Matrix benötigt (Gleichung 5.17 bzw. 5.22). Sind diese berechnet, kann mit geringem Rechenaufwand die Gleichung 5.13 für verschiedene Vektoren auf der linken Seite, d. h. für Referenzsignale

mit unterschiedlichen Werten für J oder den Offset, gelöst werden. Da generell beobachtet wurde, daß im fortgeschrittenen Stadium des Iterationsverfahrens die Werte von m und n nahezu konstant bleiben (und damit auch die Matrix X unverändert bleibt), konnte der Optimierungsprozeß deutlich effizienter gestaltet werden, indem die *zerlegte* Matrix in ihrer aktuellen und jeweils letzten Version mit abweichenden Werten von m oder n im Speicher gehalten wird.

5.1.5 Beispiele

Der Algorithmus wurde sowohl mit simulierten als auch mit experimentellen Daten überprüft.

5.1.5.1 Simuliertes Spektrum

Abbildung 5.3 zeigt ein Beispielspektrum mit simulierten Daten und einer ziemlich hohen digitalen Auflösung (0.046 Hz pro Datenpunkt). Als Signal wurde ein ABCD Spinsystem ($T_2^{\text{sig}} = 1,5$) s, als Referenz ein Quintett ($T_2^{\text{ref}} = 1,0$) s mit den spektralen Parametern von deuterio-Acetonitril gewählt. Zur einfacheren Darstellung wurden die maximalen Intensitäten der Peaks annähernd gleich gesetzt. Das ideale Spektrum ist oben in der Abbildung dargestellt.

Aus zehn Gaußfunktionen mit unterschiedlicher Amplitude und Linienbreite, die insgesamt um 0.5 Hz gegeneinander verschoben sind, wurde eine asymmetrische Funktion zur Linienverbreiterung konstruiert. Die Linien des idealen Spektrums wurden durch Konvolution mit dieser Funktion verbreitert und dann mit statistisch verteiltem Rauschen (Signal-Rauschverhältnis 4000:1) überlagert. In diesem in der mittleren Reihe von Abbildung 5.3 dargestellten Spektrum sind die Signale beträchtlich verbreitert, sie zeigen die erwartete Asymmetrie und die kleinen Kopplungen sind nicht mehr aufgelöst.

Das so gefaltete Spektrum ist Ausgangspunkt für die Dekonvolutionsroutine. Als T_2 -Zeit für das Referenzsignal wurde der Wert des idealen Spektrums verwendet, was eine ziemlich strenge Bedingung ist. Startparameter für die Iteration waren $J = 2.55$ Hz (aus dem verbreiterten Spektrum abgeschätzt), ein Basislinienoffset von null, 2.62 Hz (57 Datenpunkte)

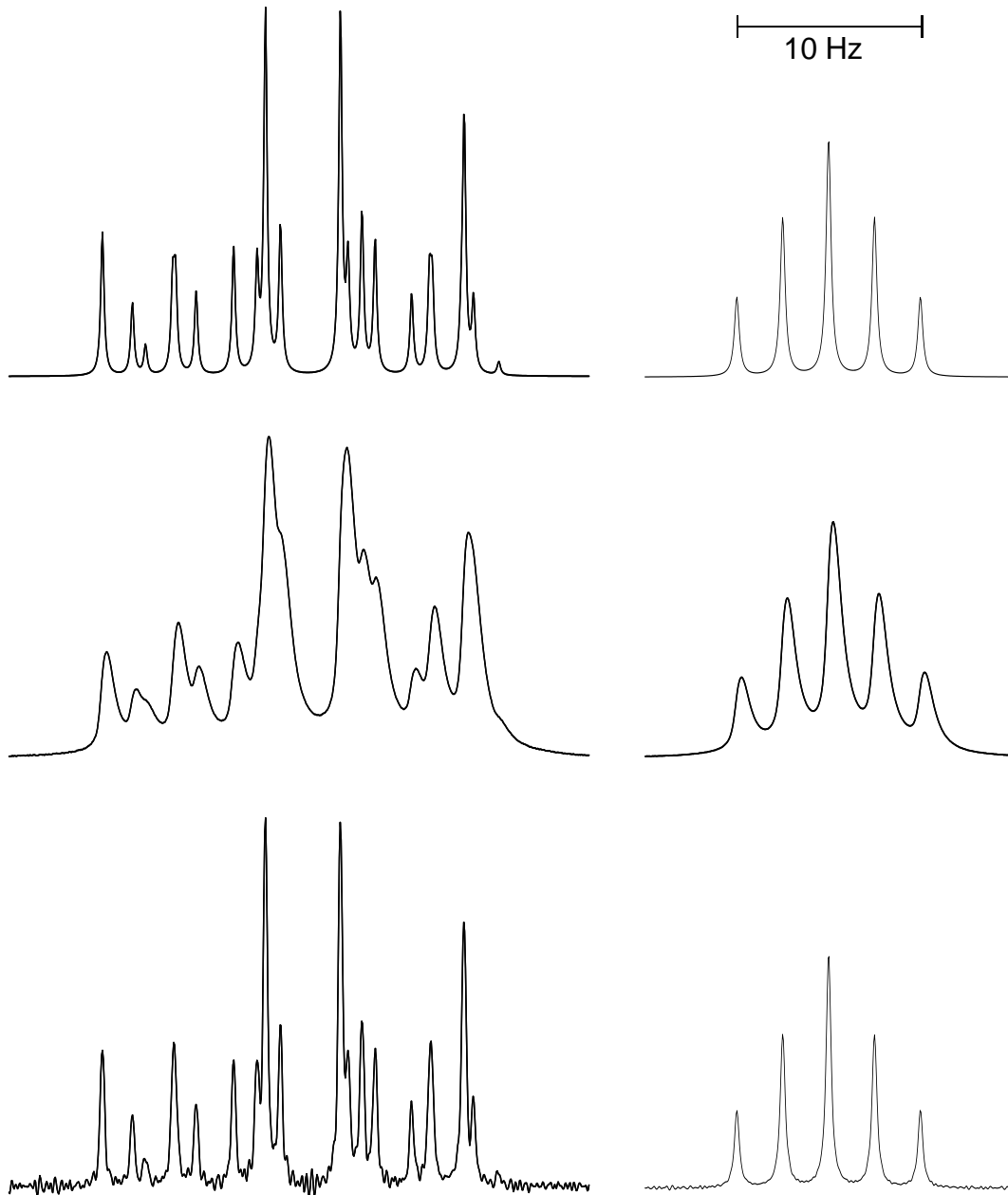


Abbildung 5.3: Test des Dekonvolutionsalgorithmus mit simulierten Daten. Links ist jeweils das Signal des ABCD Spinsystems, rechts das Quintett des Referenzsignals dargestellt. Oben ist das ideale Spektrum gezeigt, in der Mitte das Spektrum nach der Konvolution mit einer asymmetrischen Funktion zur Linienverbreiterung sowie dem Zufügen von Rauschen und unten das Spektrum nach der Dekonvolution. Weitere Erläuterungen im Text.

als Breite der Korrekturfunktion und 16.88 Hz (368 Datenpunkte) als Breite des idealen Referenzsignales. Die Iteration konvergierte bei $J = 2.48953$ Hz, was um 0.00053 Hz vom Wert des idealen Spektrums abweicht, d. h. die Abweichung liegt um zwei Größenordnungen unter der digitalen Auflösung, einem Basislinienoffset von 0.013 % der Peakhöhe (der Offset im idealen Spektrum war null) und Breiten der Korrekturfunktion und des idealen Referenzsignales von 6.12 Hz beziehungsweise 17.71 Hz. Mit diesen Endparametern war σ^2 (Gleichung 5.24) um den Faktor 50 niedriger als mit den Startparametern.

Die untere Reihe der Abbildung 5.3 zeigt das Spektrum nach der Dekonvolution mit der Korrekturfunktion, die mit *Singular Value Decomposition* erhalten wurde. Dabei wurden nur die Elemente w_j beibehalten, deren Wert größer als 10^{-8} des maximalen w_j -Wertes waren (ungefähr dreiviertel der w_j). Für die übrigen wurde $1/w_j$ gleich null gesetzt (vergleiche Seite 74). Man sieht, daß die Peaks scharf und symmetrisch und die kleinen Kopplungen wieder gut aufgelöst sind. Es ist einleuchtend, daß die Dekonvolution das Signal-Rauschverhältnis reduzieren muß. In dem gezeigten Beispiel ist dieser Effekt besonders ausgeprägt (das Signal-Rauschverhältnis nach der Dekonvolution ist ungefähr 80:1, d. h. um den Faktor 50 schlechter als das des Spektrums vor der Dekonvolution). Dies ist jedoch nicht darauf zurückzuführen, daß die Dekonvolution in der Frequenzdomäne statt in der Zeitdomäne durchgeführt wurde, vielmehr liegt der Grund in der beträchtlichen Linienverbreiterung, die rückgängig gemacht werden muß. Wenn man das Spektrum in der Mitte der Abbildung 5.3 fouriertransformiert und mit dem Exponentialterm $\exp(2, 2 \cdot t)$ multipliziert, um die Linienbreite des Originalspektrums (Abbildung 5.3, oben) wieder herzustellen (ohne Korrektur der *Linienform*), führt dies zu einer Verschlechterung der Signal-Rauschverhältnisse wie durch die Dekonvolution. Wendet man das Programm LAOCOON [68] auf das ABCD-Signal nach der Dekonvolution an, so erhält man spektrale Parameter, die praktisch identisch mit den ursprünglich benutzten sind. Hingegen ist eine Bestimmung einiger dieser Parameter aus dem Spektrum in der Mitte von Abbildung 5.3 unmöglich.

Umfangreiche Test haben gezeigt, daß die iterative Anpassung der vier Parameter ausgesprochen wichtig ist. Schon sehr kleine Fehleinstellungen der Kopplungskonstanten von 0.01 Hz führen zu merklichen Verzerrungen der Basislinie. Verzerrungen entstehen auch, wenn die Breite der Korrekturfunktion oder des idealen Referenzsignales verändert werden. Insbesondere das Verhältnis von m zu $(2n + 1)$ ist hier kritisch. Eine Reduktion um 50 % führte zu so starken Artefakten in der Basislinie, daß das Spektrum nicht mehr erkennbar war.

Bei einem völlig rauschfreien Spektrum sind die Ergebnisse der *LU Zerlegung* und der *Singular Value Decomposition* äquivalent, solange die Matrix nicht singulär ist und Rundungsfehler vernachlässigt werden können. In diesem idealen Fall gibt es keinen Grund, bestimmte Elemente $1/w_j$ gleich null zu setzen, da alle damit verbundenen Daten relevante Informationen enthalten. In der Gegenwart von Rauschen jedoch liefert *Singular Value Decomposition* mit der Option, diejenigen Elemente $1/w_j$, die eine mehrdeutige Kombination von Eingabedaten enthalten, auf null zu setzen, im allgemeinen Ergebnisse, die denen der *LU Zerlegung* überlegen sind. Dies zeigt sich im Spektrum darin, daß die Artefakte in der Basislinie merklich kleiner sind.

Eine allgemeingültige Regel, welche $1/w_j$ gleich null zu setzen sind, kann nicht gegeben werden. Die Auftragung von $\log(w_j)$ gegen j (die w_j liegen in dem Array nach Größe sortiert vor) ist hilfreich, aber etwas zeitaufwendig. Der Dynamikbereich der w_j , d. h. die Größe des Quotienten w_j^{\max}/w_j^{\min} (w_j^{\max} ist der größte Wert von allen w_j , w_j^{\min} der kleinste Wert), und die Verteilung in diesem Bereich hängt von der (gewöhnlich unbekannt) Form der Linienverbreiterungsfunktion und dem Signal-Rauschverhältnis ab. Die Versuche lassen allerdings vermuten, daß allgemein für eine konstante Linienverbreiterungsfunktion der Anteil der $1/w_j$, der gleich null zu setzen ist, umgekehrt proportional zum Signal-Rauschverhältnis ist.

5.1.5.2 Experimentelles Spektrum

Abschließend soll die Leistungsfähigkeit des beschriebenen Algorithmus anhand eines experimentellen Spektrums einer Probe aus dieser Arbeit demonstriert werden. Zur Verdeutlichung wurde dazu eine Messung mit stark verstellten Shims aufgenommen. Abbildung 5.4 (oben) zeigt einen Ausschnitt aus dem dynamischen NMR-Spektrum (digitale Auflösung 0.11 Hz pro Datenpunkt) vom Protonenselbstaustausch zwischen *p*-Methoxy-*N,N*-Dimethylanilin und dem *p*-Methoxy-*N,N*-Dimethylaniliniumion in Acetonitril- d_3 . Die sich aus den verstellten Shims ergebenden Artefakte (eine Schulter auf halber Peakhöhe, die bei den kleineren Signalen zur Aufspaltung führt) sind deutlich erkennbar.

Als Referenzsignal für die Dekonvolution diente das Quintett vom Lösemittel. Die Iteration wurde gestartet mit $J = 2.55$ Hz, 6.26 Hz (57 Datenpunkte) als Breite der Korrekturfunktion, 40.43 Hz (368 Datenpunkte) als Breite des idealen Referenzsignals und einem

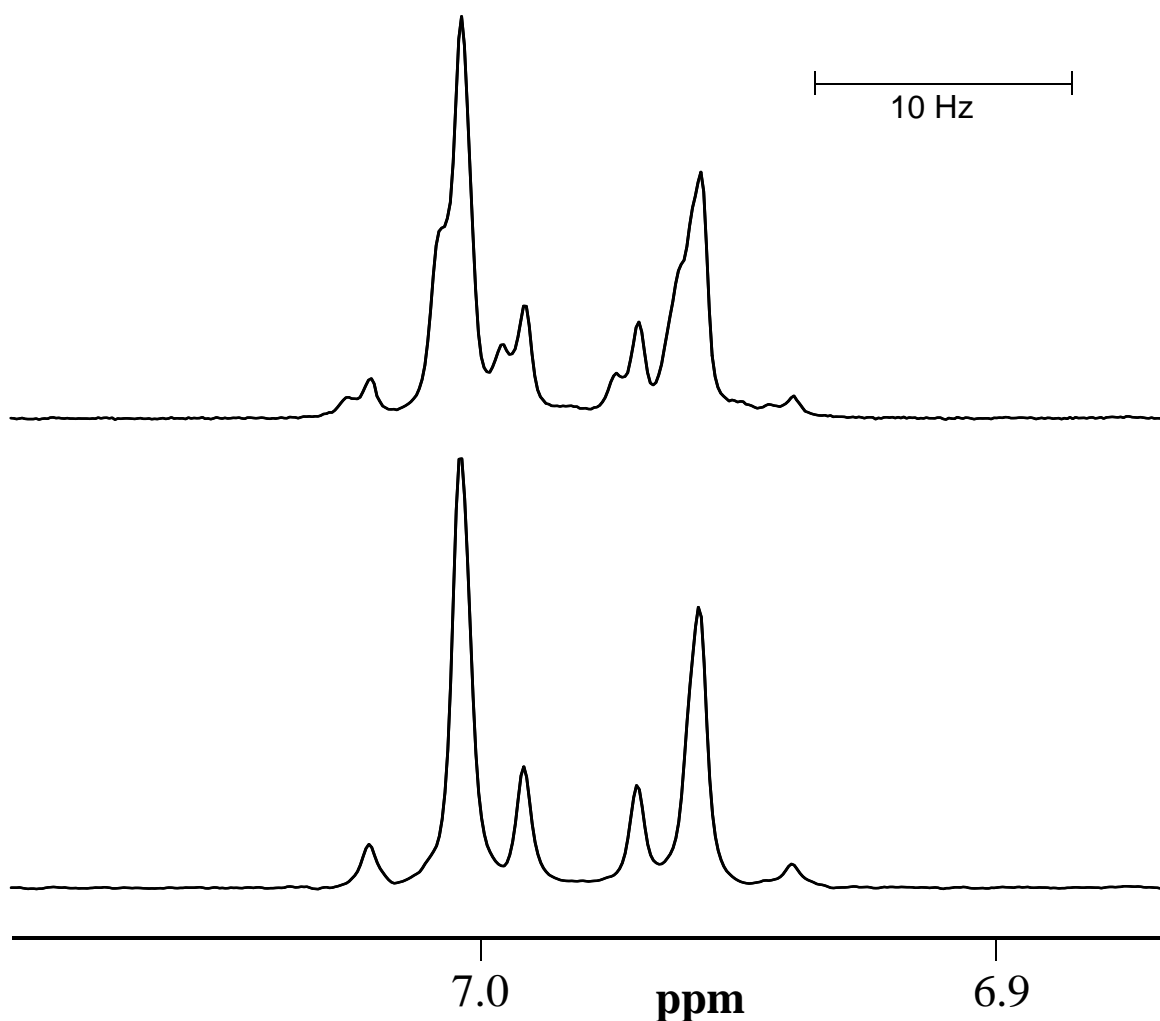


Abbildung 5.4: Anwendung des Dekonvolutionsalgorithmus auf ein experimentelles Spektrum (dynamisches NMR-Spektrum von *p*-Methoxy-*N,N*-Dimethylanilin und dessen konjugierter Säure in Acetonitril- d_3), aufgenommen auf einem Varian Gemini 200 Spektrometer. Dargestellt sind nur die Signale der *meta*-Protonen des Substrates. Oben: Das mit verstellten Shims erhaltene Spektrum. Unten: Spektrum nach der Dekonvolution. Weitere Erläuterungen im Text.

Basislinienoffset von null. Als T_2 -Zeit des idealen Referenzsignales wurden 0.65 s gewählt. Die Endparameter der Optimierung sind $J = 2.47122$ Hz, eine Breite der Korrekturfunktion von 10.44 Hz (95 Datenpunkte), eine Breite des idealen Referenzsignales von 22.41 Hz (204 Datenpunkte) und ein Offset von 0.011 % der Höhe des Referenzpeaks. Auch hier ergab *Singular Value Decomposition* bessere Ergebnisse als die *LU Zerlegung*. $1/w_j$ wurde für alle

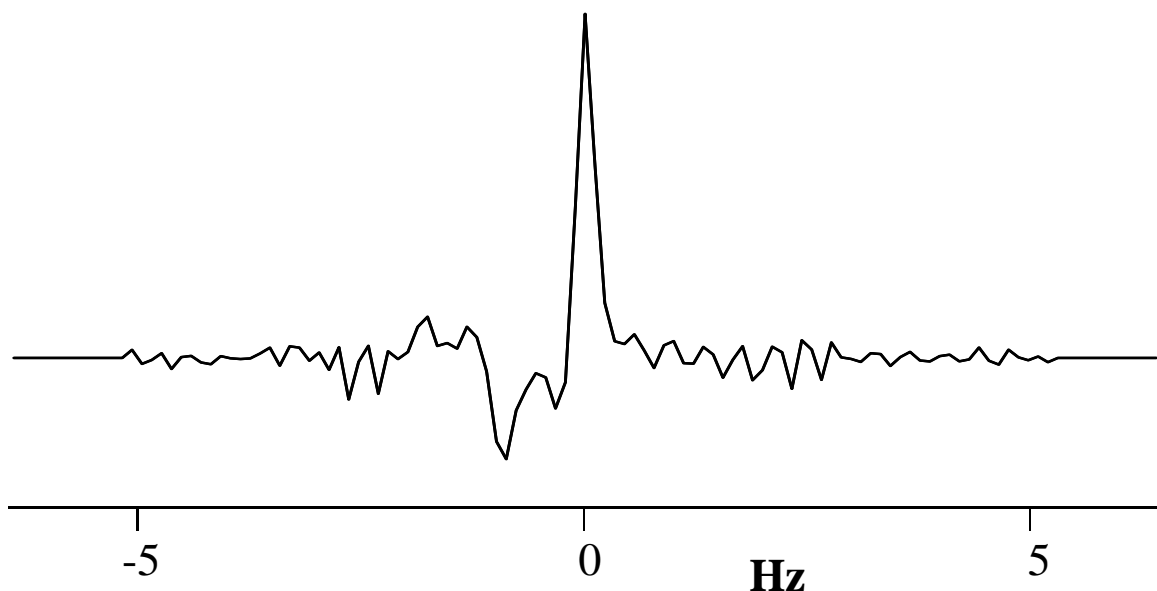


Abbildung 5.5: Die zur Dekonvolution des Spektrums in Abbildung 5.4 (oben) verwendete Korrekturfunktion.

w_j , die kleiner als $10^{-5} w_j^{\max}$ waren, gleich null gesetzt (ungefähr ein fünftel der w_j). Die erhaltene Korrekturfunktion ist in Abbildung 5.5 dargestellt.

Die untere Reihe von Abbildung 5.4 zeigt das korrigierte Signal. Die Schultern und die Aufspaltungen sind nicht mehr im Spektrum erkennbar. Die Signale sind lorentzförmig und die Basislinie zeigt keinerlei Artefakte. Wenn man das korrigierte und das unkorrigierte Spektrum mit dem Programm DNMR5 [58] auswertet, unterscheiden sich die Austauschgeschwindigkeiten um den Faktor 1,35. Das Beispiel zeigt ferner, daß in einem realistischen Fall der Verlust an Signal-Rauschverhältnis (vor der Dekonvolution 400:1, nach der Dekonvolution 350:1) und die Basislinienverzerrungen weitaus kleiner sind als in dem vorherigen Beispiel (Abbildung 5.3), wo simulierte Daten mit einer extrem starken Linienverbreiterung verwendet wurden.

5.2 Verbesserung der Ansatzmethode für NMR-Proben mit extrem niedrigem Wassergehalt

Bei der Untersuchung des Protonenselbstaustausches der Aniline und ihrer korrespondierenden protonierten Formen ist es notwendig, daß der Wassergehalt der aprotischen Lösemittel extrem gering ist, damit ein Protonentransfer über den durch Wassermoleküle vermittelten Relaymechanismus ausgeschlossen ist. Daher wurden alle Proben mit dem in Abschnitt A.2 beschriebenen Verfahren präpariert, das einen Wassergehalt von $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1}$ ermöglicht. Dieses Verfahren hat allerdings den Nachteil, daß während der Trocknung der fertigen Lösung ein kleiner Teil der gelösten Substanz an der Oberfläche des Molekularsiebes, welches zur Trocknung eingesetzt wird, adsorbiert werden kann. Bei den in dieser Arbeit teilweise notwendigen extrem geringen Substanzmengen in den Proben (ungefähr 0,07 mg Anilin bzw. 0,035 mg Trifluormethansulfonsäure) stellt dies jedoch ein Problem dar. Da insbesondere die Trifluormethansulfonsäure adsorbiert wird, treten bei den hochverdünnten Proben deutliche Veränderungen des Konzentrationsverhältnisses von B zu BH^+ auf, die nur schwer zu kompensieren sind. Um diese Effekte zu minimieren, ist es daher wünschenswert, möglichst wenig Molekularsieb einzusetzen und die Standzeit der Lösung auf dem Molekularsieb auf ein notwendiges Minimum zu beschränken. Dies kann erreicht werden, indem die Lösung *vor* dem Trocknen bereits einen sehr niedrigen Wassergehalt aufweist.

Bei der üblichen Ansatzmethode [97] geschieht die Beschickung der in Abschnitt A.2 beschriebenen Glasapparatur so, daß unmittelbar nach der Entnahme der Apparatur aus dem Trockenschrank in diese einige Perlen Molekularsieb gegeben werden und die heiße Apparatur sodann mit einem Stopfen verschlossen wird. Nachdem das Gefäß auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird die Lösung mit einer Spritze eingefüllt und die Apparatur mit dem Hochvakuum-Verteilerrechen verbunden. Dann werden die im Anhang beschriebenen Operationen durchgeführt. Durch den Luftkontakt während der Beschickung nimmt die Lösung jedoch Luftfeuchtigkeit auf. Daher ist zur Trocknung eine mittlere Beladung mit Molekularsieb (ca. 5 % w/v) empfehlenswert und die gewünschte Restwasserkonzentration von $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1}$ wird erst nach Trocknung über Nacht (s. unten) erreicht.

Um die notwendige Menge Molekularsieb und die Trocknungsdauer zu reduzieren, wurde die Ansatztechnik erweitert. Die gleiche Glasapparatur wird nach der Befüllung mit 3

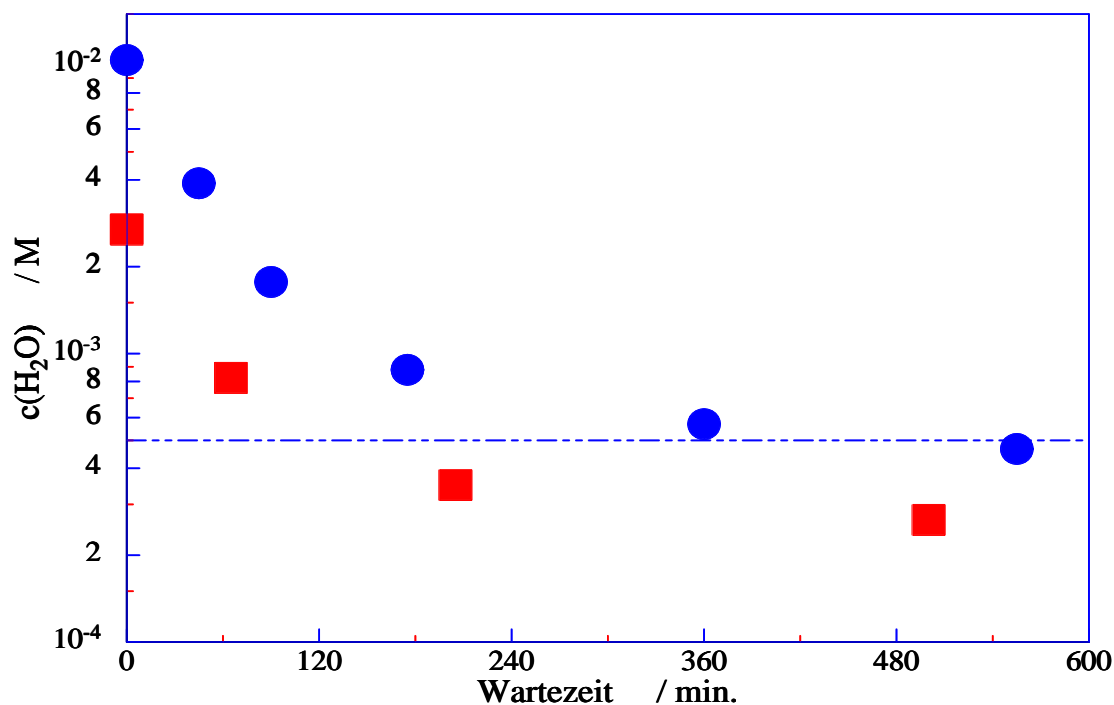


Abbildung 5.6: Restwassergehalt der Proben in Abhängigkeit von der Trocknungsdauer. Die Darstellung zeigt die Abnahme der Wasserkonzentration in Acetonitril mit zunehmender Standzeit über dem Molekularsieb (3 Å) für die beschriebene Trocknungsmethode alleine (●) und in Verbindung mit dem Ausheizen der Glasapparatur mit Molekularsieb am Hochvakuum und Arbeiten unter Inertgasatmosphäre (■). Die gestrichelte Linie zeigt den von Burfield *et. al.* [98] für die Trocknung von Acetonitril mit Molekularsieb 3 Å gefundenen Restwassergehalt. Weitere Erläuterungen im Text.

kleinen Molekularsiebperlen über einen Dreiwegehahn, der dazu an dem oberen und unteren Schenkel feuerpolierte Schliffe trägt, an die Hochvakuumanlage angeschlossen und mit dem Brenner ausgeheizt. Nach dem Abkühlen wird das Gefäß über den seitlichen Schenkel des Dreiwegehahnes mit trockenem Stickstoff begast. Anschließend wird die Apparatur mit aufgesetztem Dreiwegehahn von der Hochvakuumanlage abgenommen und die Lösung mit einer Spritze mit langer Nadel durch die Bohrung des Hahnes eingefüllt, während ein starker Stickstoffstrom, der durch die seitliche Bohrung geleitet wird, die Lösung vor Luftfeuchtigkeit schützt. Dann wird die Apparatur komplett mit dem Hahn, d. h. ohne Luftkontakt, wieder an die Hochvakuumanlage angeschlossen und weiter verfahren, wie im Abschnitt A.2 beschrieben. Abbildung 5.6 zeigt zum Vergleich die erzielten Restwasserkonzentratio-

nen in den Lösungen in Abhängig von der Standzeit über dem Molekularsieb 3 Å in geringer Menge (2,5 % w/v). Die gestrichelte Linie zeigt die von Burfield *et. al.* [98] für die (einstufige) Trocknung von Acetonitril mit Molekularsieb 3 Å gefundene Wasserkonzentration ($5 \cdot 10^{-4}$ M). Die vollständig unter Luftausschluß präparierten Proben (■) haben am Anfang eine um den Faktor drei kleineren Wassergehalt als die ohne Schutzgas angesetzten Proben und erreichen die Wasserkonzentration von $5 \cdot 10^{-4}$ M schon nach zwei Stunden Trockenzeit. Diese Konzentration wird zwar auch mit der anderen Ansatztechnik (●) erreicht, aber erst nach Stehen über Nacht. Während hier auch nach extrem langer Trocknungszeit (eine Woche) die Wasserkonzentration bei der niedrigen Menge Molekularsieb nicht weiter abfällt (Sättigung des Molekularsiebes), sinkt die Konzentration des Wassers bei der Präparation unter Luftausschluß noch weiter, was beweist, daß die gewählte geringe Menge Molekularsieb (ungefähr 2,5 % w/v) für die vorgetrockneten Lösungen ausreichend ist.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die intrinsische Aktivierungsbarriere ΔG_0^\ddagger für den Protonenselbstaustausch von fünf Substanzen aus der homologen Reihe der *para*-substituierten *N,N*-Dimethylaniline (**B**) temperaturabhängig gemessen und daraus für diese die intrinsische Aktivierungsenthalpie ΔH_0^\ddagger und die intrinsische Aktivierungsentropie ΔS_0^\ddagger bestimmt.

Der Mechanismus dieser Protonentransferreaktionen wurde im Detail aufgeklärt und es konnte gezeigt werden, daß in den drei zur Auswertung herangezogenen aprotischen Lösemitteln die thermisch aktivierte direkte Protonenübertragung zwischen BH^+ und **B** geschwindigkeitsbestimmend ist; ein Relaymechanismus unter Beteiligung des Lösemittels oder von Restwasser liegt hier nicht vor, und die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen BH^+ und **B** wie auch Tunneleffekte spielen keine signifikante Rolle. Dies bedeutet, daß in diesen Systemen ein einheitlicher und wohldefinierter Reaktionsmechanismus realisiert ist, was eine unverzichtbare Voraussetzung für eine Quantifizierung der Einflüsse von Molekülparametern auf ΔG_0^\ddagger ist.

Unter Verwendung des „Valence Bond Configuration Mixing“-Modells konnte ein einfaches, intuitiv einleuchtendes und dennoch auf quantenmechanischen Grundlagen beruhendes Modell entwickelt werden, das eine quantitative Korrelation der intrinsischen Aktivierungsbarriere mit Molekülparametern gestattet. Obwohl dieses Modell sich gegenwärtig nur auf den Innersphärenterm bezieht, steht zu erwarten, daß das VBCM-Modell auch die Lösemittelabhängigkeit von ΔG_0^\ddagger erklären kann, wenn die vertikale Ionisationsenergie I_v im verwendeten Medium gemessen wird.

Durch weitere Messungen an anderen Verbindungsklassen, beispielsweise *para*-substituierten Phenolen, könnte die Gültigkeit von Gleichung 4.21 überprüft werden. Insbesondere auch im Hinblick auf die Lösemittelabhängigkeit wäre es vielversprechend, die qualitativ gefundene Korrelation mit dem Polaritätsparameter quantitativ zu untermauern.

Daneben wurde in dieser Arbeit ein Algorithmus zur Ausführung einer Referenzdekonvolution in der Frequenzdomäne entwickelt. Im Gegensatz zur etablierten Referenzdekonvolution von NMR-Spektren in der Zeitdomäne ermöglicht der Algorithmus die Verwendung von Signalen beliebiger Multiplizität als Referenz. Dies bedeutet eine enorme Erweiterung des Anwendungsbereiches der Referenzdekonvolution, da der etablierte Algorithmus aufgrund der durch die Multiplettaufspaltung bewirkten Nullstellen in der Zeitdomäne ein Singulettsignal als Referenz voraussetzt. Die Dekonvolution in der Frequenzdomäne kann dagegen auch mit Multiplettsignalen durchgeführt werden. Zur Optimierung der Kopplungskonstanten und anderer Dekonvolutionsparameter wurde ein Kriterium gefunden, welches die automatische iterative Verfeinerung der Startparameter gestattet. Der Rechenaufwand der Dekonvolution in der Frequenzdomäne ist zwar deutlich höher als die FID-Division bei dem konventionellen Algorithmus in der Zeitdomäne, stellt aber bei der heute verfügbaren Rechenleistung von Personalcomputern kein Problem dar.

Anhang A

Experimentelle Details

A.1 Chemikalien

Acetonitril- d_3 (99.5%, Aldrich), Nitromethan- d_3 (99%, Merck Sharp & Dohme) und Dioxan- d_8 (99%, Aldrich) wurden auf frisch aktiviertem Molekularsieb in Schlenkkolben unter Stickstoffatmosphäre gelagert und ohne weitere Reinigung verwendet.

Trifluoromethansulfonsäure (Fluka) wurde destilliert und unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt. Trifluoromethanesulfonsäure- d_1 (98%, Aldrich, in abgeschmolzenen Ampullen) wurde direkt eingesetzt.

N, N-Dimethyl-*p*-toluidin (Aldrich) wurde vor der Benutzung im Vakuum destilliert. *N, N*-Dimethyl-*p*-nitroanilin (Lancaster), *p*-Dimethylaminobenzonitril (Aldrich), *p*-Brom-*N, N*-dimethylanilin (Ventron) und *p*-Dimethylaminobenzoessäureethylester (Aldrich) wurden zweimal im Vakuum sublimiert und in einem Exsikkator über Phosphorpentoxide aufbewahrt.

Das Molekularsieb (3 Å Lancaster, 4 Å Merck) wurde 72 Stunden bei 250 °C am Hochvakuum getrocknet und regelmäßig vor der Verwendung über Nacht wieder frisch aktiviert.

A.2 Probenbereitung

Der Protonenselbstaustausch wurde in Lösungen von teilweise protonierten Anilinen untersucht. Diese wurden durch Zugabe entsprechender Mengen von Trifluormethansulfonsäure

zur Anilinlösung (= Stammlösung) hergestellt. Die Stammlösungen wurden für jede Probenreihe frisch angesetzt. Entnahme und Transfer der Lösungen erfolgte mit Spritzen aus den mit Septen versiegelten Schlenkkolben. Die Herstellung der Konzentrationsreihe geschah durch verdünnen kleiner Mengen der Stammlösung mit reinem Lösemittel direkt in die zum Ansatz verwendete Glasapparatur (s. unten).

Aufgrund der Möglichkeit des indirekten Protonentransfers über Wassermoleküle [66] ist es notwendig, daß der Wassergehalt der DNMR-Proben extrem niedrig ist. Trotz des hohen experimentellen Aufwandes konventioneller Techniken zur Präparation „wasserfreier“ Proben (Spritzen-technik unter Inertgas oder Verwendung einer Handschuhbox) ist das Ergebnis nicht vollständig befriedigend. Das Problem liegt darin, daß bei diesen Methoden das Lösemittel *vor* dem Probenansatz getrocknet wird und damit die Gefahr besteht, daß während der Präparation wieder Wasser aufgenommen wird. Um dieses Problem zu umgehen, wurde eine spezielle Ansatz-technik [97] verwendet, bei der *nach* dem Probenansatz die fertige Lösung getrocknet wird. Die Trocknung erfolgt in einer abgeschmolzenen Glasapparatur, die nach der Trocknung nicht wieder geöffnet werden zu braucht. Daher ist es ausgeschlossen, daß eine Rekontamination mit Wasser auftritt.

Abbildung A.1 zeigt die verwendete Glasapparatur. Um den auf der Glasoberfläche anhaftenden Wasserfilm zu entfernen, wird die Apparatur 24 Stunden im Trockenschrank bei 150 °C aufbewahrt. Zur Probenpräparation wird die Apparatur mit dem Molekularsieb und der Lösung beschickt. Der Einfluß unterschiedlicher Beschickungsmethoden ist in Abschnitt 5.2 diskutiert. Dann wird die Glasapparatur mit einem Hochvakuum-Verteilerrechen verbunden (Drehschieberpumpe Edwards RV3 mit nachgeschalteter Turbomolekularpumpe Leybold Turbovac 50, Vakuumkontrolle mit Pirani Meßröhre Edwards APG (bis 10^{-3} mbar) und Penning Meßröhre Edwards AIM (10^{-3} bis 10^{-8} mbar)). Die Verbindung zum Hochvakuum geschieht über feuerpolierte Schliffe mit Dichtungsringen auf den Schliffkernen. Diese haben gegenüber den normalen Schliffverbindungen den Vorteil, daß sie völlig fettfrei verwendet werden können und trotzdem für das Hochvakuum geeignet sind. Anschließend werden vier *Freeze-Pump-Thaw* Zyklen durchgeführt und dann die Glasapparatur mit eingefrorener Lösung unter Vakuum an der Stelle A abgeschmolzen. Die leichte Durchmischung der Lösung während des Auftauens beschleunigt die Absorption der Wassermoleküle im Molekularsieb [99]. In dem hermetisch abgeschlossenen Gefäß wird die Lösung für einige Stunden oder über Nacht getrocknet. Die Trocknungsdauer ist abhängig vom angestrebten Restwassergehalt (siehe Abbildung 5.6). Danach wird die Apparatur auf den Kopf gedreht

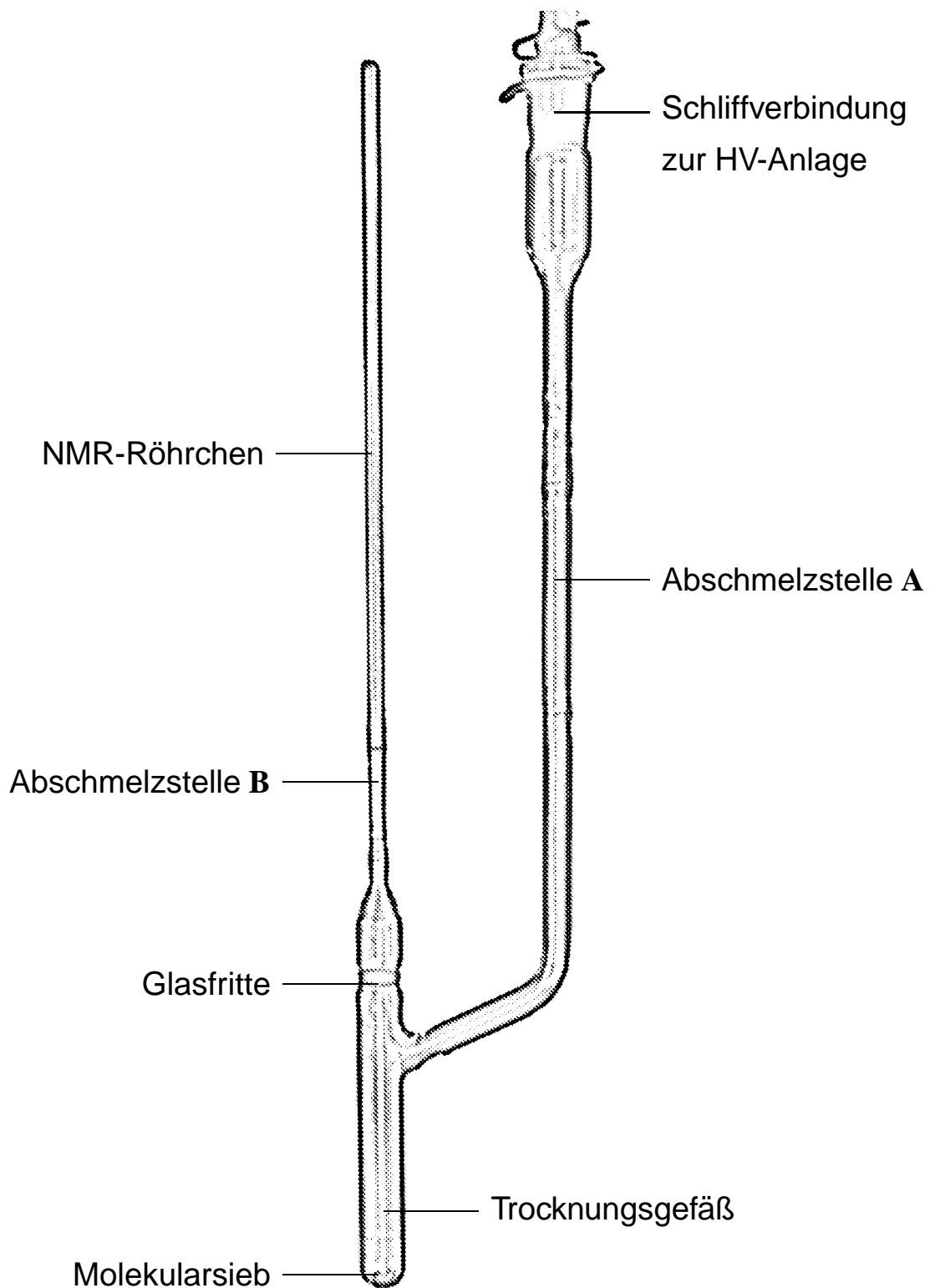


Abbildung A.1: Glasapparatur zur Herstellung der Proben. Erläuterungen im Text.

und die Lösung durch Erwärmen des oberen Teiles des Gefäßes und vorsichtiges Kühlen des NMR-Röhrchen durch die eingesetzte Glasfritte (Schott DURAN 106aD, Porosität 4) in das NMR-Röhrchen (Wilmad 528-PP) filtriert und dieses an der Stelle **B** abgeschmolzen. Die kleine Porosität der Fritte ist notwendig, um den feinen Staub des Molekularsiebes zu entfernen, welcher die Auflösung der NMR-Spektren beeinträchtigen würde [61, S. 37].

Voraussetzung für die bei dieser Technik praktizierte Trocknung der Lösung statt des reinen Lösemittels ist, daß sich das Trockenmittel mechanisch wieder abtrennen läßt und es nicht mit der gelösten Substanz reagiert. Daher wird ein physikalisches Trockenmittel verwendet. Molekularsiebe erfüllen jedoch nicht nur die speziellen Anforderungen dieser Präparationsmethode, sondern gehören ganz allgemein zu den leistungsfähigsten Trockenmitteln für organische Lösemittel [98–102]. Sorgfalt ist allerdings angebracht bei der Wahl der Porengröße. Während Burfield *et al.* für die Trocknung von 1,4-Dioxan mit Molekularsieb 4 Å sehr gute Ergebnisse fanden (Restwassergehalt: 26 ppm), ist für Acetonitril Molekularsieb 4Å ungeeignet (Restwassergehalt: 500 ppm), jedoch Molekularsieb 3Å ein hervorragendes Trockenmittel (Restwassergehalt: 27 ppm) [98].

Durch die *Freeze-Pump-Thaw* Zyklen werden außerdem die Lösungen vollständig entgast. Dies bringt zwei Vorteile mit sich: Zum einen erhöht sich die Haltbarkeit der Lösungen beträchtlich. Während es bei „normal“ angesetzten Proben zum Teil innerhalb von Stunden zur Oxidation kommt, sind die entgasten und abgeschmolzenen Proben wochenlang ohne Veränderung haltbar. Zum anderen fördert der paramagnetische Sauerstoff aufgrund des hohen magnetischen Momentes des ungepaarten Elektrons den longitudinalen Relaxationsprozeß, was zu einer Verbreiterung der Resonanzlinien führt [103, S. 212]. Die Entgasung ermöglicht daher NMR-Spektren höherer Qualität.

Einen inhärenten Nachteil birgt allerdings dieses Verfahrens zur Probenbereitung: Es ist nicht möglich, Proben exakt vorherbestimmter Konzentration herzustellen. Denn zum einen führt die *Freeze-Pump-Thaw* Methode zu leichten Verlusten an Lösemittel und zum anderen können die gelösten Substanzen teilweise auf der Oberfläche des Molekularsiebes adsorbiert werden. Daher muß die Konzentration der fertigen Proben bestimmt werden (s. Seite 93).

A.3 NMR-Spektren

Geräte (NMR) Die NMR Spektren wurden auf einem Varian Unity 500 Spektrometer (500 MHz) mit einem Nalorac ^1H , ^{19}F -Probenkopf, einem Varian Gemini 2000-Spektrometer (400 MHz) mit Varian ^1H -CIDNP-Probenkopf und einem Varian Gemini 200 Spektrometer (200 MHz) mit einem 4-Kernprobenkopf (^1H , ^{19}F , ^{13}C , ^{31}P) gemessen. Alle Spektrometer sind mit einer VT-Einheit (variable temperature) ausgestattet.

Temperaturregelung Zur Regelung und Kontrolle der Soll-Temperatur während der Datenakquisition wurde der Standard VT-Controller der Spektrometer verwendet. Die Ist-Temperatur in den NMR-Proben wurde vor und nach den Meßreihen sowie in Stichproben innerhalb der Meßreihen mit Standardproben (Methanol für tiefe Temperaturen bzw. Ethylenglykol für hohe Temperaturen) gemessen. Bei diesen Substanzen besteht eine Temperaturabhängigkeit der relativen chemischen Verschiebung zwischen den Protonenresonanzen der Hydroxygruppe einerseits und der Methyl- bzw. Methylengruppe andererseits [103, S.66]. Zur Berechnung der Temperatur aus der gemessenen Verschiebungsdifferenz zwischen den beiden Gruppen wurde der *tempcal*-Befehl der Varian Spektrometersoftware verwendet.

Konzentrationsbestimmung der Proben Da es durch die verwendete Präparationsmethode nicht möglich ist, Proben mit einer genau definierten Konzentration herzustellen, wurde die exakte Gesamtkonzentration an B und BH^+ in den Proben durch Integration der NMR-Signale und Vergleich der Integrale des Anilins mit dem des Lösemittelpicks bestimmt. Der exakte Deuterierungsgrad des Lösemittels wurde vorher durch konventionell angesetzte Proben ermittelt, bei denen eine genau eingewogene Menge (≈ 2 mg) einer Referenzsubstanz (1,3,5-Trimethoxybenzol) in einer abgewogenen Menge Lösemittel gelöst wurde. Zur quantitativen Auswertung der Integrale ist es notwendig, daß zwischen den einzelnen Akquisitionen ein genügend langer Delay eingefügt wird, damit die thermische Gleichgewichtslage M_0 der z -Magnetisierung aller Kerne wieder vollständig erreicht werden kann. Zur Bestimmung der Länge des Delays wurde die longitudinale Relaxationszeit T_1 der Kerne gemessen. Dazu wurde die *Inversion Recovery*-Methode verwendet [104, S. 125]. Bei dieser wird die z -Magnetisierung M_Z zunächst mit einem π -Puls invertiert, so daß sie entlang der $-z$ -Achse liegt ($M_Z = -M_0$). Während der sich anschließenden variablen Wartezeit τ relaxiert das System:

$$M_Z = M_0 \cdot (1 - 2e^{-\tau/T_1}) \quad (\text{A.1})$$

Die aktuelle Magnetisierung wird dann gemessen, indem die z -Magnetisierung mit einem $\pi/2$ -Puls in die x, y -Ebene gekippt und der FID aufgezeichnet wird. Durch exponentielles Fitten der Peakhöhe (proportional zu M_Z) in Abhängigkeit von der Wartezeit τ kann T_1 berechnet werden. Der Relaxationsdelay zwischen den einzelnen Akquisitionen sollte ungefähr das Fünffache der längsten T_1 -Zeit betragen, dann ist die thermische Gleichgewichtslage der Magnetisierung wieder zu mehr als 99 % erreicht. Aufgrund der großen longitudinalen Relaxationszeit des Acetonitrils ($T_1 = 45$ s) wurden daher die zur Konzentrationsbestimmung verwendeten Spektren mit einem Relaxationsdelay von 200 s aufgenommen.

Aufnahmeparameter der dynamischen Spektren Bei der Aufnahme der dynamischen Spektren wurde im Unterschied zu Routinespektren nicht der Pulswinkel α verwendet, der zu einem Maximum an Signalintensität führt („Ernst-Winkel“), sondern ein $\pi/2$ -Puls mit anschließendem Delay. Dies hat zwei Gründe: Erstens kann eine partielle Sättigung der Resonanzlinien zu einer zusätzlichen Linienverbreiterung führen [103, S. 312], die im Gebiet des langsamen Austausches zu hohe, im Gebiet des schnellen Austausches zu kleine Austauschgeschwindigkeiten vortäuscht. Und zum Anderen haben die *ortho*- und *meta*-Protonen unterschiedliche longitudinale Relaxationszeiten, so daß die Sättigung der Signale und damit ihre Intensität verschieden ist. Dies würde bei der Auswertung der beiden Signalgruppen durch die Linienformanalyse, die natürlich gleiche Signalintensität voraussetzt, zu unnötigen Fehlern führen. Als Relaxationsdelay wurde das Fünffache der längeren T_1 -Zeit der aromatischen Protonen verwendet.

Die in den NMR-Proben verwendeten geringen Substanzmengen (Minimum 0,07 mg Anilin) stellen an sich für die Hochfeld NMR-Spektroskopie kein Problem dar. Aber durch die starke Austauschverbreiterung der Signale wird das Signal/Rauschverhältnis in extremer Weise reduziert. Im Zusammenhang mit den notwendigen Relaxationsdelays zwischen den Akquisitionen resultierten daraus sehr lange Aufnahmedauern.

Spektrenbearbeitung Zur weiteren Bearbeitung wurden die NMR-Spektren per FTP von den UNIX-Rechnern der Varian-Spektrometer auf einen PC übertragen. Jedes Spektrum wird

bei Varian in einem separaten Unterverzeichnis gespeichert, das die Dateien `fid`, `procp` und `text` enthält. In der Datei `text` ist ein vom Benutzer frei einzugebender Kommentar gespeichert und die Datei `procp` enthält sämtliche Parameter des aufgenommenen Spektrums. Diese beiden Dateien liegen im ASCII-Format vor und können problemlos auf einen PC übertragen werden. Die Datei `fid` besteht aus einem 60 Byte langem Header sowie den Datenpunkten des Spektrums. Die Datenpunkte sind im 32 Bit-Integer Format gespeichert. Bei der Übertragung auf einen PC ist zu beachten, daß für das Integer Format auf den Sun-Workstation der sogenannte *little-endian style* verwendet wird, während bei den Intelprozessoren der *big-endian style* Anwendung findet, d. h. die Reihenfolge der Bytes des Integer Formates auf der Workstation ist genau andersherum ist als auf dem PC. Zur Konvertierung wurde daher ein Programm geschrieben, das die Datenpunkte der Spektren einliest (Bytereihenfolge der Blöcke {1234}) und im PC-Format (Bytereihenfolge der Blöcke {4321}) wieder ausschreibt. Die weitere Verarbeitung der Spektren – Fouriertransformation, Phasenkorrektur, Basislinienkorrektur und Integration – geschah mit dem Programm PCFourier [105, S.131].

Die Auswertung der Spektren durch Linienformanalyse stellt naturbedingt außergewöhnliche Anforderungen an die Qualität der Spektren. Selbst leichte Abweichungen von der Lorentzlinienförmigkeit oder Asymmetrien oder Verbreiterungen im Linienfuß wie sie durch nicht ganz optimale Einstellungen der höheren Shims (z^3 bis z^5) oder der non-spinning Shims entstehen, können zu Verfälschungen der aus den Spektren bestimmten Austauschgeschwindigkeiten führen. In solchen Fällen wurden die Linienform der Spektren durch die Referenzdekonvolution korrigiert. Hierbei wird aus der Linienform eines Referenzsignales, dessen ideale Linienform man kennt, eine Korrekturfunktion ermittelt, mit deren Hilfe man dann die Linienform der anderen Signale des Spektrums korrigieren kann. Auf der einen Seite erfordern die in der Literatur beschriebenen Algorithmen zur Referenzdekonvolution ein Singulettsignal, auf der anderen Seite erwies sich jedoch der Zusatz einer Referenzsubstanz mit einem scharfen Singulettsignal als problematisch, denn diese Substanz muß unter den sauren Bedingungen stabil sein und darf ein keiner Weise den Protonenselbstaustausch der Aniline beeinflussen und ihr Signal darf nicht mit anderen Signalen überlappen. Um daher das Multiplettsignal des Lösemittels als Referenz für die Dekonvolution nutzen zu können, wurde ein neuer Algorithmus zur Referenzdekonvolution entwickelt. Dieser ist in Abschnitt 5.1 beschrieben.

Literaturverzeichnis

- [1] R. P. Bell, *The Proton in Chemistry*, Chapman & Hall, London, 1973
- [2] V. Gold, E. Caldin, *Proton-transfer Reactions*, Chapman & Hall, London, 1975
- [3] C. H. Bamford, *Proton Transfer*, Elsevier, Amsterdam, 1978
- [4] „Proton and Electron Transfer“: *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **74** (1982)
- [5] A. Müller, H. Ratajczak, W. Junge, E. Diemann (Eds.), *Electron and Proton Transfer in Chemistry and Biology*, Elsevier, Amsterdam, 1992
- [6] „Hydrogen Transfer: Experiment and Theory“: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **102** (1998)
- [7] J. P. Guthrie, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 12886 (1996)
- [8] J. P. Guthrie, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 1151 (1997)
- [9] C. F. Bernasconi, P. J. Wenzel, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 10949 (1996)
- [10] C. F. Bernasconi, P. J. Wenzel, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 11446 (1996)
- [11] C. F. Bernasconi, P. J. Wenzel, J. R. Keeffe, S. Gronert, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 4008 (1997)
- [12] C. F. Bernasconi, R. L. Montanez, *J. Org. Chem.* **62**, 8162 (1997)
- [13] C. F. Bernasconi, *Adv. Phys. Org. Chem.* **27**, 119 (1992)
- [14] C. F. Bernasconi, *Acc. Chem. Res.* **25**, 9 (1992)
- [15] C. F. Bernasconi, *Acc. Chem. Res.* **20**, 301 (1987)

- [16] C. F. Bernasconi, *Tetrahedron* **41**, 3219 (1985)
- [17] C. F. Bernasconi, *Pure Appl. Chem.* **54**, 2335 (1982)
- [18] H. -H. Limbach in: *NMR Basic Principles and Progress*, Vol. 21, Springer, Berlin, 1990, S. 63
- [19] E. Grunwald and E. K. Ralph in: L. M. Jackman and F. A. Cotton (Eds.), *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Academic Press, London, 1975, S. 621
- [20] B. Bianchin and J. J. Delpuech, *Bull. Soc. Chim. Fr.* , 2061 (1972)
- [21] B. Bianchin and J. J. Delpuech, *Bull. Soc. Chim. Fr.* , 34 (1973)
- [22] J. J. Delpuech and D. Nicole, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1025 (1974)
- [23] J. J. Delpuech and D. Nicole, *J. Chem. Soc.* , *Perkin Trans. 2*, 570 (1977)
- [24] J. Chrisment and J. J. Delpuech, *J. Chem. Soc.* , *Perkin Trans. 2*, 407 (1977)
- [25] M. M. Kreevoy and Y. Wang, *J. Phys. Chem.* **81**, 1926 (1977)
- [26] C. D. Ritchie and S. Lu *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 8542 (1989)
- [27] C. D. Ritchie and S. Lu *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 7748 (1990)
- [28] M. M. Kreevoy and D. E. Konasewich, *Adv. Chem. Phys.* **21**, 243 (1971)
- [29] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **24**, 966 (1956)
- [30] R. A. Marcus, *J. Phys. Chem.* **72**, 891 (1968)
- [31] F. Scandola, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 6140 (1979)
- [32] R. A. Marcus, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **15**, 155 (1964)
- [33] M. Goez, *Z. Phys. Chem. N.F.* **169**, 133 (1990)
- [34] W. F. Libby, *J. Phys. Chem.* **56**, 863 (1952)
- [35] R. A. Marcus, *Discuss. Faraday Soc.* **29**, 21 (1960)

- [36] T. Holstein in: B. Chance, D. C. Vault, H. Frauenfelder, R. A. Marcus, J. B. Schrieffler and N. Sutin (Eds.), *Tunneling in Biological Systems*, Academic Press, New York, 1979, S. 129
- [37] E. D. German and A. M. Kuznetsov, *Electrochim. Acta* **26**, 1595 (1981)
- [38] M. E. Peover and J. S. Powell, *J. Electroanal. Chem.* **20**, 427 (1969)
- [39] C. Parr and H. S. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2544 (1963)
- [40] F. G. Bordwell and W. J. Boyle, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 3907 (1972)
- [41] F. G. Bordwell and W. J. Boyle, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 3447 (1975)
- [42] R. A. More O'Ferrall, *J. Chem. Soc. B*, 274 (1970)
- [43] D. A. Jencks and W. P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 7948 (1977)
- [44] W. P. Jencks, *Chem. Rev.* **85**, 511 (1985)
- [45] A. J. Kresge, *Can. J. Chem.* **52**, 1897 (1974)
- [46] P. Diehl, H. Kellerhals and E. Lustig, „Computer Assistance in the Analysis of High-Resolution NMR Spectra“, in: *NMR Basic Principles and Progress*, Vol. 6, Springer, Berlin, 1972
- [47] R. A. Hoffman, S. Forsen and B. Gestblom, „Analysis of NMR Spectra“, in: *NMR Basic Principles and Progress*, Vol. 5, Springer, Berlin, 1971
- [48] H. Sillescu, *Kernmagnetische Resonanz: Einführung in die theoretischen Grundlagen*, Springer, Berlin, 1966
- [49] V. Heine, *Group Theory in Quantum Mechanics*, Pergamon Press, London, 1960
- [50] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Springer, Berlin, 3. Aufl., 1996
- [51] R. R. Ernst, G. Bodenhausen and A. Wokaun, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Oxford University Press, Oxford, pb. ed., 1997
- [52] G. Binsch, *Topics Stereochem.* **3**, 97 (1968)
- [53] G. Binsch, *Mol. Phys.* **15**, 469 (1968)

- [54] G. Binsch, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1304 (1969)
- [55] D. A. Kleier and G. Binsch, *J. Magn. Res.* **3**, 146 (1970)
- [56] Program DNMR3 by D. A. Kleier and G. Binsch, *Quantum Chemistry Program Exchange*, No 165
- [57] G. Binsch in: L. M. Jackman and F. A. Cotton (Eds.), *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Academic Press, London, 1975, S. 45
- [58] Program DNMR5 by D. G. Stephenson and G. Binsch, *Quantum Chemistry Program Exchange*, No 569
- [59] E. W. Weisstein, *The CRC Concise Encyclopedia of Mathematics*, CRC Press, 1998
- [60] J. F. Coetzee, *Prog. Phys. Org. Chem.* **4**, 45 (1967)
- [61] A. E. Derome, *Modern Techniques for Chemistry Research*, Pergomon Press, 1987
- [62] J. Sandström, *Dynamic NMR Spectroscopy*, Academic Press, London, 1982
- [63] M. Goetz *Z. Phys. Chem. N.F.* **169**, 123 (1990)
- [64] L. I. Tschekunina, A. I. Bokanow and B. I. Stepanow, *Zh. Obshch. Khim.* **42**, 110 (1972)
- [65] M. M. Fickling, A. Fischer, B. R. Mann, J. Packer and J. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 4226 (1959)
- [66] A. Loewenstein and S. Meiboom, *J. Chem. Phys.* **27**, 1067 (1957)
- [67] *NMR-Spektroskopie*, Produktinformation, Merck, Darmstadt
- [68] Program LAOCOON by L. Cassidei and O. Sciaconvelli, *Quantum Chemistry Program Exchange*, No 458
- [69] A. Liden and J. Sandström, *Tetrahedron* **27**, 2893 (1971)
- [70] M. M. Kreevoy and I.-S. H. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 2550 (1984)
- [71] M. M. Kreevoy, D. Ostovič, I.-S. H. Lee, D. A. Binder and G. W. King, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 524 (1988)

- [72] Th. H. Lowry and K. S. Richardson, *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*, 3rd Ed., Harper-Collins Publishers, New York, 1987
- [73] W. H. Saunders Jr. in: C. Bernasconi (Ed.), *Investigation of Rates and Mechanisms of Reaktionen*, 4th ed., Part 1, Wiley, New York, 1986
- [74] M. Eigen, *Angew. Chem.* **75**, 489 (1963)
- [75] C. J. Murray and W. P. Jencks *J. Am. Chem. Soc.* **112** 1880 (1990)
- [76] J. March, *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanism and Structure*, 4th ed. , Wiley-Interscience, New York, 1992
- [77] H. K. Hall, Jr., *J. Phys. Chem.* **60**, 63 (1956)
- [78] B. M. Latta, R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5172 (1967)
- [79] Ch. K. Mann, K. K. Barnes, *Electrochemical Reactions in Nonaqueous Systems*, Marcel Dekker, New York, 1970
- [80] A. Buchs, *Helv. Chim. Acta* **53**, 2026 (1970)
- [81] S. S. Shaik, H. B. Schlegel, S. Wolfe, *Theoretical Aspects of Physical Organic Chemistry. The S_N2 Mechanism*, Wiley-Interscience, New York, 1992
- [82] A. Pross, *Theoretical and Physical Principles of Organic Reactivity*, Wiley-Interscience, New York, 1995
- [83] A. Pross, S. S. Shaik, *Acc. Chem. Res.* **16**, 363 (1983)
- [84] J. M. Wouters and G. A. Petersson, *J. Magn. Reson.* **28**, 81 (1977)
- [85] J. M. Wouters, G. A. Petersson, W. C. Agosta, F. H. Field, W. A. Gibbons, H. Wyssbrod and D. Cowburn, *J. Magn. Reson.* **28**, 93 (1977)
- [86] J. Taquin, *Rev. Phys. Appl.* **14**, 669 (1979)
- [87] G. A. Morris, *J. Magn. Reson.* **80**, 547 (1988)
- [88] A. Gibbs and G. A. Morris, *J. Magn. Reson.* **91**, 77 (1991)
- [89] G. A. Morris and D. Cowburn, *Magn. Reson. Chem.* **27**, 1085 (1989)

- [90] A. Gibbs, G. A. Morris, A. G. Swanson and D. Cowburn, *J. Magn. Reson.* **A 101**, 351 (1993)
- [91] H. Barjat, G. A. Morris, S. Smart, A. G. Swanson and S. C. R. Williams, *J. Magn. Reson.* **B 108**, 170 (1995)
- [92] D. V. S. Green, I. H. Hillier, G. A. Morris and L. Whalley, *Magn. Reson. Chem.* **28**, 820 (1990)
- [93] A. A. Bothner-By and J. Dadok, *J. Magn. Reson.* **72**, 540 (1987)
- [94] H. Barjat, G. A. Morris, A. G. Swanson, S. Smart and S. C. R. Williams, *J. Magn. Reson.* **A 116**, 206 (1995)
- [95] Y. G. Biraud, *Rev. Phys. Appl.* **11**, 203 (1976)
- [96] W. H. Press, *Numerical Recipes in C: the Art of Scientific Computing*, 2nd ed., Cambridge University Press, Cambridge 1995
- [97] M. Goetz, *J. Magn. Res.* **135**, 14 (1998)
- [98] D. R. Burfield, K.-H. Lee and R. H. Smithers, *J. Org. Chem.* **42**, 3060 (1977)
- [99] D. R. Burfield, G.-H. Gan and R. H. Smithers, *J. Appl. Chem. Biotechnol.* **28**, 23 (1978)
- [100] D. R. Burfield and R. H. Smithers, *J. Org. Chem.* **43**, 3966 (1978)
- [101] D. R. Burfield, R. H. Smithers and A. S. C. Tan, *J. Org. Chem.* **46**, 629 (1981)
- [102] D. R. Burfield and R. H. Smithers, *J. Org. Chem.* **48**, 2420 (1983)
- [103] H. Günther, *NMR-Spektroskopie: Grundlagen, Konzepte und Anwendungen der Protonen- und Kohlenstoff-13-Kernresonanz in der Chemie*, 3. Auflage, Thieme, Stuttgart, 1992
- [104] S. Braun, H.-O. Kalinowski, S. Berger, *100 and More Basic NMR Experiments: a practical course*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1996
- [105] G. Eckert, Dissertation, Braunschweig, 1995

Danksagung

Ganz besonders danken möchte ich Herrn Prof. Goetz für die Überlassung des spannenden Themas, für seine gute Betreuung meiner Arbeit und für die vielen Diskussionen und hilfreichen Vorschläge.

Desweiteren gilt mein Dank Herrn Dr. Ruthmann für eine Einführung in das Thema und vorbereitenden Untersuchungen sowie Herrn Dr. Eckert für seine vielfältige Unterstützung und die Einführung in sein Programm PC-Fourier zur Verarbeitung der NMR-Spektren.

Herrn Prof. Kolbe danke ich für die Messung der Infrarotspektren, Herrn Dr. Ströhl und den Mitarbeiterinnen der NMR-Abteilung für die Einführung und die Unterstützung zu den NMR-Messungen.

Last but not least danke ich dem Fond der chemischen Industrie und dem Land Sachsen Anhalt für ein Stipendium sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die Unterstützung dieser Arbeit mit Sach- und Personalmittel.

Lebenslauf

Name	Rainer Heun
Geboren	30. Juli 1967 in Burgsteinfurt
Eltern	Josef Heun und Ursula Heun, geb. Göbel
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	verheiratet mit Solveig Heun, geb. Bertram
1973 - 1977	Grundschule, Hannover
1977 - 1982	humanistisches Kaiser-Wilhelm-Gymnasium, Hannover
1982 - 1987	neusprachliche St. Ursula Schule, Hannover
6/1987	Allgemeine Hochschulreife
12/1987 - 7/1989	Zivildienst
10/1989	Immatrikulation im Diplomstudiengang Chemie an der Technischen Universität Braunschweig
12/1991	Vordiplom
3/1994 - 9/1994	Diplomarbeit am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Technischen Universität Braunschweig: „Monte Carlo Simulation der Dynamik von Radikalpaaren“
9/1994	Diplom
seit 10/1994	Anfertigung der vorliegenden Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. Martin Goez
1/1995 - 12/1995	Wissenschaftlicher Mitarbeiter der Technischen Universität Braunschweig
1/1996 - 3/1996	Wissenschaftlicher Mitarbeiter der Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg
4/1996 - 6/1996	Stipendiat des Landes Sachsen-Anhalt nach dem Graduiertenförderungsgesetz
7/1996 - 6/1997	Stipendiat des Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie
7/1997 - 12/1998	Wissenschaftlicher Mitarbeiter der Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg
seit 1/1999	Entwickler bei der Firma SAP