



Doctoral Thesis

## **Ueber adsorptionsmaskierte chemische Selektivitäten Einfluss der Lebensdauer von Begegnungskomplexen auf die Produkteverteilung chemischer Reaktionen**

**Author(s):**

Bosshard, Heinrich

**Publication Date:**

1975

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000089171> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

# **ÜBER ADSORPTIONSMASKIERTE CHEMISCHE SELEKTIVITÄTEN**

## **Einfluß der Lebensdauer von Begegnungskomplexen auf die Produktverteilung chemischer Reaktionen**

ABHANDLUNG

zur Erlangung

des Titels eines Doktors der technischen Wissenschaften  
der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN  
HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

HEINRICH BOSSHARD

dipl. Ing.-Chem. ETH

geboren am 20. Februar 1946

von Zürich und Amriswil (Kt. Thurgau)

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. P. Rys, Referent

Prof. Dr. H. Zollinger, Korreferent

aku-Fotodruck

Zürich

1975

## F. ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wird die Bedeutung der Lebensdauer von Begegnungskomplexen für die Selektivität chemischer Prozesse anhand von Modellreaktionen experimentell nachgewiesen:

- Im theoretischen Teil wurde der Einfluss verschiedener Teilschritte einer chemischen Umsetzung auf die Selektivität von Konkurrenzreaktionen diskutiert.
- Der Konzentrationseinfluss auf die Selektivität bei konstantem Eduktverhältnis konnte anhand von zwei konkurrierenden Folgereaktionen durch Computerberechnungen simuliert werden.
- Ausserdem konnte ein einfaches Modell berechnet werden, welches annimmt, dass bei zwei konkurrierenden Folgereaktionen das Zwischenprodukt der Reaktion durch Assoziation teilweise entzogen werden kann. Damit liess sich der experimentell bestimmte Einfluss der Eduktkonzentrationen auf die Produktverteilung sowohl qualitativ als auch quantitativ erklären.
- Anhand von Modellreaktionen, in denen unterschiedlich stark assoziierende Reaktivfarbstoffe mit Aminen reagieren, wurde gezeigt, dass eine Stabilisierung der Begegnungskomplexe durch Assoziationskräfte die Selektivität chemischer Vorgänge beeinflussen kann. So gelang es, die gemessene Reaktivität gleichartiger Aminogruppen gegenüber Vinylsulfon-Verbindungen durch gezielte Aenderung der zwischenmolekularen Wechselwirkungen bis um einen Faktor von 270 zu verändern.
- Die Experimente zeigten, dass Parameter wie die Temperatur und das Lösungsmittel die Selektivität von Konkurrenzreaktionen auch durch Verschieben der Assoziationsgleichgewichte beeinflussen können.