

Supporting Information for

NMR Studies of Ultrafast Intramolecular Proton Tautomerism in Crystalline and Amorphous N,N'-Diphenyl-6-aminofulvene-1-alimine: Solid State, Kinetic Isotope and Tunnel Effects

Juan Miguel Lopez del Amo,[‡] Uwe Langer,[‡] Verónica Torres,[‡] Gerd Buntkowsky,[†] Hans-Martin Vieth,[¶] Marta Pérez-Torralba,[§] Dionísia Sanz,[§] Rosa María Claramunt,[§] José Elguero,[&] Hans-Heinrich Limbach^{‡*}

Contribution from the Institut für Chemie und Biochemie, Takustrasse 3, Freie Universität Berlin, D-14195 Berlin, Germany, the Institut für Experimentalphysik, Arnimallee 14, Freie Universität Berlin, D-14195 Berlin, Germany, the Institut für Physikalische Chemie der Friedrich-Schiller Universität, Helmholtzweg 4, D-07743 Jena, Germany, the Departamento de Química Orgánica and Bio-Orgánica, Facultad de Ciencias, UNED, Senda del Rey 9, E-28040 Madrid, Spain, and the Centro de Química Orgánica Manuel Lora-Tamayo, CSIC, Juan de la Cierva 3, E-28006, Madrid, Spain

[‡] Chemie FU-Berlin

[†] FSU Jena

[¶] Physik FU-Berlin

[§] UNED Madrid

[&] CSIC Madrid

Table S1. ^{15}N chemical shifts of **I**- $^{15}\text{N}_2$ -c as a function of temperature.

$T[\text{K}]$	$\frac{1}{2}(\delta_A + \delta_B)/\text{ppm}^a$	$\delta_{AB} = \delta_B - \delta_A / \text{ppm}$	K_{12}^b
300	175	17	0.78
300	171	18	0.77
238	175	26	0.69
231	171	30	0.65
213	174	31	0.64
193	174	37	0.58
183	171	44	0.52
173	174	43	0.53
153	174	50	0.47
153	172	55	0.44
133	175	61	0.39
126	174	66	0.36

^a ^{15}N chemical shifts of the low- and the high-field signal of **I**- $^{15}\text{N}_2$ with respect to solid $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$.

^b Calculated using eq (3) with $\Delta_{AB} = 140$ ppm as described in the text.

Table S2. Parameters of the line shape simulations of the spectra of **I**- $^{15}\text{N}_2$ -a shown in Figure 5.

Spectrum	T/K	Line	δ / ppm	Width /Hz	Intensity/%
a	300	A*	179	1190	44
	300	B*	161	1280	48
	300	A	179	256	4
	300	B	160	232	4
b	320	A*	177	655	41
	320	B*	162	710	37
	320	A	177	182	10
	320	B	162	172	12
c	240	A*	181	792	41
	240	B*	156	930	43
	240	A	181	177	7
	240	B	156	190	9
d	165	A*	190	853	42
	165	B*	148	977	45
	165	A	190	155	6
	165	B	148	153	7

Table S3. Longitudinal relaxation times and associated rates constants of H transfer in solid I-¹⁵N₂ and partially deuterated isotopologs.

<i>phase</i>	compound	spin observed	<i>jumming isotope</i>	<i>T/K</i>	<i>T₁/s</i>	<i>k₁₂/s⁻¹</i>
cryst	I- ¹⁵ N ₂ -c	¹⁵ N	H	323	268±60	-
cryst	I- ¹⁵ N ₂ -c	¹⁵ N	H	298	364±40	-
cryst	I- ¹⁵ N ₂ -c	¹⁵ N	H	253	261±60	-
cryst	I- ¹⁵ N ₂ -c	¹⁵ N	H	213	243±70	-
cryst	I- ¹⁵ N ₂ -c	¹⁵ N	H	193	112±20	-
cryst	I- ¹⁵ N ₂ -c	¹⁵ N	H	153	31±8	-
cryst	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁₀ -c	² H	H	300	17±1	-
cryst	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁₀ -c	² H	H	290	46±5	-
cryst	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁₀ -c	² H	H	280	83±6	-
cryst	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁₀ -c	² H	H	250	200±40	-
cryst	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁₀ -c	² H	H	230	130±13	-
cryst	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁₀ -c	² H	H	200	124±8	-
cryst	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁₀ -c	² H	H	180	103±6	3.29×10 ⁹
cryst	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁₀ -c	² H	H	160	72±6	1.40×10 ⁹
cryst	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁₀ -c	² H	H	150	78±9	1.48×10 ⁹
cryst	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁₀ -c	² H	H	140	53±5	4.31×10 ⁸
cryst	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁₀ -c	² H	H	130	48±4	2.11×10 ⁸
cryst	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁₀ -c	² H	H	120	55±4	9.39×10 ⁷
cryst	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁₀ -c	² H	H	110	60±5	7.75×10 ⁷
cryst	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁₀ -c	² H	H	105	82±7	5.90×10 ⁷
cryst	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁₀ -c	² H	H	100	91±4	5.22×10 ⁷
cryst	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁₀ -c	² H	H	90	105±9	3.03×10 ⁷
cryst	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁ -c	² H	D	300	0.5	2.77×10 ⁹
cryst	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁ -c	² H	D	250	0.2	1.05×10 ⁹
cryst	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁ -c	² H	D	220	0.1	3.83×10 ⁸
cryst	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁ -c	² H	D	200	0.13	6.14×10 ⁸
cryst	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁ -c	² H	D	170	0.2	5.02×10 ⁷
cryst	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁ -c	² H	D	166	0.4	2.41×10 ⁷
cryst	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁ -c	² H	D	160	1.1	8.52×10 ⁶
amorph	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁₀ -a	² H	H	300	6.5±0.8	-
amorph	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁₀ -a	² H	H	275	54±2	-
amorph	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁₀ -a	² H	H	265	70±8	-
amorph	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁₀ -a	² H	H	260	72±10	-
amorph	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁₀ -a	² H	H	250	80±50	-
amorph	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁₀ -a	² H	H	243	92±10	8.64×10 ¹⁰

amorph	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁₀ -a	² H	H	230	88±15	7.54×10 ¹⁰
amorph	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁₀ -a	² H	H	220	76±6	6.42×10 ¹⁰
amorph	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁₀ -a	² H	H	210	78±13	6.31×10 ¹⁰
amorph	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁₀ -a	² H	H	200	80±13	6.14×10 ¹⁰
amorph	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁₀ -a	² H	H	190	72±8	4.96×10 ¹⁰
amorph	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁₀ -a	² H	H	180	70±14	4.60×10 ¹⁰
amorph	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁₀ -a	² H	H	170	53±6	3.16×10 ¹⁰
amorph	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁₀ -a	² H	H	160	52±6	2.82×10 ¹⁰
amorph	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁₀ -a	² H	H	150	46±2	2.62×10 ¹⁰
amorph	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁₀ -a	² H	H	140	46±4	1.99×10 ¹⁰
amorph	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁₀ -a	² H	H	130	43±7	1.65×10 ¹⁰
amorph	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁₀ -a	² H	H	125	37±3	1.26×10 ¹⁰
amorph	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁₀ -a	² H	H	120	32±4	9.92×10 ⁹
amorph	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁₀ -a	² H	H	115	35±6	8.83×10 ⁹
amorph	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁₀ -a	² H	H	115	30±5	9.98×10 ⁹
amorph	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁₀ -a	² H	H	110	25±2	6.66×10 ⁹
amorph	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁₀ -a	² H	H	103	24±2	5.64×10 ⁹
amorph	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁₀ -a	² H	H	95	25±4	4.75×10 ⁹
amorph	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁₀ -a	² H	H	90	23±1	3.79×10 ⁹
amorph	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁₀ -a	² H	H	85	23±7	3.24×10 ⁹
amorph	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁₀ -a	² H	H	80	19±3	2.20×10 ⁹
amorph	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁₀ -a	² H	H	75	20±1	1.92×10 ⁹
amorph	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁₀ -a	² H	H	72	18±1	1.49×10 ⁹
amorph	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁₀ -a	² H	H	70	16±3	1.16×10 ⁹
amorph	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁₀ -a	² H	H	66	14±2	8.44×10 ⁸
amorph	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁₀ -a	² H	H	63	14±1	6.85×10 ⁸
amorph	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁₀ -a	² H	H	60	13±2	5.24×10 ⁸
amorph	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁₀ -a	² H	H	54	11±1	2.86×10 ⁸
amorph	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁₀ -a	² H	H	50	11±1	1.93×10 ⁸
amorph	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁₀ -a	² H	H	47	10±1	1.21×10 ⁸
amorph	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁₀ -a	² H	H	42	11±1	6.48×10 ⁷
amorph	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁ -a	² H	D	300	0.5±0.1	4.43×10 ¹⁰
amorph	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁ -a	² H	D	220	0.178±0.04	1.33×10 ¹⁰
amorph	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁ -a	² H	D	175	0.06±0.01	3.75×10 ⁹
amorph	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁ -a	² H	D	150	0.032±0.003	1.46×10 ⁹
amorph	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁ -a	² H	D	140	0.028±0.003	1.04×10 ⁹
amorph	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁ -a	² H	D	130	0.034±0.004	4.98×10 ⁸
amorph	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁ -a	² H	D	120	0.027±0.003	1.72×10 ⁸
amorph	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁ -a	² H	D	110	0.037±0.002	1.03×10 ⁸
amorph	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁ -a	² H	D	100	0.032±0.002	1.13×10 ⁸
amorph	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁ -a	² H	D	90	0.042±0.006	6.67×10 ⁷
amorph	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁ -a	² H	D	80	0.070±0.005	3.01×10 ⁷

amorph	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁ -a	² H	D	75	0.071±0.005	2.75×10 ⁷
amorph	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁ -a	² H	D	70	0.10±0.01	1.80×10 ⁷
amorph	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁ -a	² H	D	65	0.13±0.01	1.32×10 ⁷
amorph	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁ -a	² H	D	60	0.18±0.03	7.60×10 ⁶
amorph	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁ -a	² H	D	56	0.20±0.01	7.51×10 ⁶
amorph	I- ¹⁵ N ₂ -d ₁ -a	² H	D	52	0.26±0.02	4.77×10 ⁶

¹⁵N: 9.12 MHz Larmor frequency (¹H: 90 MHz). ²H: 46.03 MHz (¹H: 300 MHz)