

## Geschwindigkeit des Ligandenaustausches in Komplex-Ionen

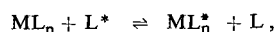
VON PROF. DR. R. G. PEARSON

DEPARTMENT OF CHEMISTRY, NORTHWESTERN UNIVERSITY, EVANSTON, ILLINOIS (USA)

UND DR. MARY M. ANDERSON

RESEARCH DEPARTMENT, HERCULES POWDER COMPANY, WILMINGTON, DELAWARE (USA)

*Die Geschwindigkeit eines Austausches zwischen Molekülen oder Ionen L, die mit einem paramagnetischen Ion M koordiniert sind, und den in Lösung befindlichen freien Molekülen oder Ionen L\*, d. h. die Geschwindigkeit der Reaktion*



*läßt sich aus der Breite des NMR-Signals von L\* ermitteln. Eine Lebensdauer des koordinierten Liganden (oder ihre obere Grenze) in der Größenordnung von Milli- bis Mikrosekunden kann direkt bestimmt werden.*

### 1. Einleitung

Der Einfluß, den rasch verlaufende chemische Austauschvorgänge im Gleichgewichtszustand auf NMR-Spektren haben, ermöglicht die Bestimmung der Austauschgeschwindigkeit oft auch in solchen Fällen, in denen andere Methoden versagen. Beispiele sind: Der Austausch von OH-Protonen in Alkoholen, Alkohol-Wasser-Gemischen und Lösungen von Wasserstoffperoxyd sowie der Austausch von Aminprotonen in wäßrigen Amin-Lösungen; die Geschwindigkeit der Drehung um eine chemische Bindung bei der Ringinversion von Cyclohexan-Derivaten oder um die OC–N-Bindung in Säureamiden; die Geschwindigkeit des Ligandenaustausches in Übergangsmetallkomplexen [1].

Die Bestimmung der Austauschgeschwindigkeit beruht auf der Tatsache, daß der Kernspin eines koordinierten Teilchens in einem paramagnetischen Komplex eine viel kürzere Lebensdauer hat (größere Linienbreite im NMR-Spektrum) als der eines frei in Lösung befindlichen Teilchens.

Die Verkürzung der Lebensdauer des Kernspins hat ihre Ursache in den starken, fluktuierenden Magnetfeldern der ungepaarten Elektronen, die für den Paramagnetismus verant-

wortlich sind. Der schwache magnetische Dipol des Kernes klappt unter dem Einfluß dieser Magnetfelder um, d. h. er ändert seine Richtung, und damit wird die Lebensdauer eines gegebenen Spinzustandes, d. h. einer gegebenen Orientierung des magnetischen Kerndipols, kürzer.

### 2. Mathematische Grundlagen

Wenn kein chemischer Austausch stattfindet, läßt sich die Gestalt eines NMR-Signals mit den von Bloch [2] angegebenen Gleichungen ermitteln. Eine Lösung dieser Gleichungen, die den Austausch eines Teilchens zwischen NMR-spektroskopisch nicht äquivalenten Positionen berücksichtigt, stammt von Gutowsky, McCall und Slichter [3]. Später veröffentlichte McConnell [4] ein mathematisch einfacheres Verfahren. Am gründlichsten haben sich Swift und Connick [5] mit der Ableitung von

[2] Eine allgemeine Diskussion der Blochschen Gleichungen unter Berücksichtigung chemischer Austauschvorgänge findet man in J. A. Pople, W. G. Schneider u. H. J. Bernstein: High-resolution Nuclear Magnetic Resonance. McGraw-Hill, New York 1959, Kap. 10.

[3] H. S. Gutowsky, D. W. McCall u. C. P. Slichter, J. chem. Physics 21, 279 (1953).

[4] H. M. McConnell, J. chem. Physics 28, 430 (1958).

[5] T. J. Swift u. R. E. Connick, J. chem. Physics 37, 307 (1962).

[1] Die Kinetik einiger dieser Reaktionen ist mit Hilfe der NMR-Spektroskopie untersucht worden. Zusammenfassung: A. Loewenstein u. T. M. Connor, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 280 (1963).

Gleichungen beschäftigt, die einen Zusammenhang zwischen der Gestalt eines NMR-Signals und der Verweilzeit eines Liganden in einer paramagnetischen Umgebung herstellen. Ihre Formeln gelten für den Fall, daß nur die kernmagnetische Resonanz des Lösungsmittels gemessen wird, und sind nach dem Verfahren von *McConnell* wie folgt entwickelt worden:

1. Den Blochschen Differentialgleichungen wurden Glieder zugefügt, die den Wechsel in der Magnetisierung dreier magnetisch nicht äquivalenter Teilchen in der untersuchten Lösung berücksichtigen. Diese Teilchen sind: die nicht koordinierten, frei in Lösung befindlichen Liganden (Index a) sowie zwei Arten koordinierter Liganden (Indices b und c). Die ursprüngliche Blochsche Gleichung für die Geschwindigkeit, mit der die Magnetisierung  $G_a$  eines nicht koordinierten Teilchens wechselt, lautet [2]:

$$\frac{dG_a}{dt} = -\frac{G_a}{T_{2a}} + i G_a \Delta\omega_a - i \gamma H_1 M_{0a} \quad (1)$$

In dieser Gleichung ist  $\Delta\omega_a = \omega - \omega_a$ , wobei  $\omega$  die Frequenz des äußeren Wechselfeldes (meist 40–60 MHz) und  $\omega_a$  die Resonanzfrequenz der Teilchenart a ist.  $M_{0a}$  ist die maximale Magnetisierung der Teilchenart a in Richtung des starken äußeren magnetischen Feldes,  $\gamma$  ist das gyromagnetische Verhältnis des Protons, und  $H_1$  ist die geringe magnetische Feldstärke des äußeren Wechselfeldes.  $T_{2a}$  ist die transversale Relaxationszeit für die Teilchenart a. Sie kann als die mittlere Lebensdauer eines Spinzustandes in der Umgebung des Teilchens a gelten. Experimentell hängt  $T_{2a}$  mit der Halbwertsbreite  $\nu_a$  des Resonanzsignals zusammen, das man für die Teilchenart a allein beobachtet:

$$\pi \cdot \nu_a = 1/T_{2a} \quad (2)$$

Berücksichtigt man den chemischen Austausch, so erhält man die Differentialgleichung

$$\frac{dG_a}{dt} = -i\gamma H_1 M_{0a} + i G_a \Delta\omega_a - \frac{G_a}{T_{2a}} - \frac{G_a}{\tau_{ab}} - \frac{G_a}{\tau_{ac}} + \frac{G_b}{\tau_{ba}} + \frac{G_c}{\tau_{ca}} \quad (3)$$

Darin bedeuten die im Nenner stehenden  $\tau$ -Werte die Halbwertszeiten für den Übergang der Magnetisierung von der im Index zuerst auf die an zweiter Stelle genannte Teilchenart.

Für die Geschwindigkeiten  $dG_b/dt$  und  $dG_c/dt$ , mit der die Magnetisierungen  $G_b$  und  $G_c$  der Teilchen b und c wechseln, gibt es analoge Gleichungen.

2. Lösung der Differentialgleichungen für die Magnetisierung des frei in Lösung befindlichen Liganden (Teilchenart a). Man nimmt chemisches Gleichgewicht und langsame Änderung der Resonanz (langsame Änderung des starken äußeren Magnetfeldes) an, so daß  $dG_a/dt$ ,  $dG_b/dt$  und  $dG_c/dt = 0$ . Außerdem soll der nicht koordinierte Ligand in großem Überschuß vorhanden sein, so daß die gesamte Magnetisierung praktisch die des freien Teilchens ist. In verdünnter Lösung ist der Ligandenaustausch zwischen zwei Komplexen selten, so daß Glieder, in denen die Halbwertszeit eines solchen Austausches enthalten ist, vernachlässigt werden können.

3. Die komplexe Gleichung für die Magnetisierung der nicht koordinierten Teilchenart a wird für die imaginäre

Komponente gelöst, die der Höhe des NMR-Signals proportional ist. Das Ergebnis wird weiter durch die Annahme vereinfacht, daß man das NMR-Signal nahe der Frequenz seines Maximums untersucht, so daß  $\Delta\omega_a \approx 0$ . Die endgültige Gleichung für die Gestalt des NMR-Signals hat die Form einer Lorentz-Gleichung und läßt sich für die Halbwertsbreite  $1/T_2$  lösen:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2a}} + \sum_{j=b}^c \frac{1}{\tau_{aj}} \left[ \frac{\frac{1}{(T_{2j})^2} + \frac{1}{T_{2j} \tau_{ja}} + \Delta\omega_j^2}{\left( \frac{1}{T_{2j}} + \frac{1}{\tau_{ja}} \right)^2 + \Delta\omega_j^2} \right] \quad (4)$$

In dieser Gleichung ist  $1/T_{2a}$  die Halbwertsbreite des Signals, wenn kein paramagnetischer Austausch stattfindet.  $1/T_{2j}$  ist die viel größere Halbwertsbreite der zu den koordinierten Teilchen b und c gehörenden Signale. Die Halbwertszeit für die Rückkehr eines koordinierten Liganden (b oder c) ins Lösungsmittel ist durch  $\tau_{ja}$  symbolisiert, und  $\Delta\omega_j$  bedeutet die chemische Verschiebung der Signale für b und c relativ zum Signal für a. Die Gleichung ist für Lösungen mit beliebig vielen paramagnetischen Substanzen anwendbar.

Ihre physikalische Bedeutung geht vielleicht am ehesten aus einer von *Pearson et al.* [6] angegebenen Vereinfachung hervor, die unter der Annahme abgeleitet wurde, daß es nur eine Art paramagnetischer Bereiche in der

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2a}} + \frac{P_b}{P_a} \left[ \frac{1}{T_{2b} + \tau_{ba}} \right] \quad (5)$$

Lösung gibt, daß diese nur in kleiner Menge vorhanden sind und daß sowohl  $\Delta\omega_b$  als auch  $\Delta\omega_a$  klein sind. In dieser vereinfachten Gleichung bedeutet  $1/T_{2a}$  wiederum die Halbwertsbreite des Signals für den nicht koordinierten Liganden, wenn keine chemischen Austauschvorgänge auftreten.  $1/T_{2b}$  ist die Halbwertsbreite des Signals für das koordinierte Teilchen, und  $P_b/P_a$  bedeutet das Verhältnis der Molaritäten von koordiniertem und nicht koordiniertem Ligand. Man erkennt, daß die von der paramagnetischen Substanz hervorgerufene Linienverbreiterung entweder durch das Ausmaß der Relaxation des Kernspins ( $T_{2b} > \tau_{ba}$ ) oder durch die Verweilzeit des Liganden beim paramagnetischen Teilchen ( $\tau_{ba} > T_{2b}$ ) bestimmt wird. Verursacht der Paramagnetismus nur eine schwache Linienverbreiterung ( $T_{2b}$  groß), so hängt der Effekt davon ab, welches Ausmaß die Relaxation während der Verweilzeit erreicht. Tritt eine hohe Relaxation relativ rasch ein ( $T_{2b}$  klein), so ist es die Geschwindigkeit, mit der die Liganden wieder als freie Teilchen in die Lösung abgegeben werden, von der die Halbwertsbreite des NMR-Signals abhängt.

Das beobachtete NMR-Signal besteht in jedem Fall aus einer Komponente für den ehemaligen Liganden und einer für die frei in Lösung gebliebenen Teilchen, die im Überschuß vorhanden sind. Aus der Verbreiterung der Resonanzsignale läßt sich also mindestens eine untere Grenze für die Geschwindigkeit des Ligandenaustausches ermitteln.

Ob die Halbwertsbreite des NMR-Signals von der Relaxation ( $T_{2b}$ ) oder von der Verweilzeit des Liganden

[6] R. G. Pearson, J. Palmer, M. M. Anderson u. A. L. Allred, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 110 (1960).

( $\tau_{ba}$ ) bestimmt wird, läßt sich durch Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen prüfen [6]. Bei gegebener Konzentration verhält sich  $1/\tau_{ba}$  wie die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion (pseudo)-erster Ordnung, und die Temperaturabhängigkeit entspricht einer Arrheniusschen Gleichung:

$$1/\tau_{ba} = k = A \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (6)$$

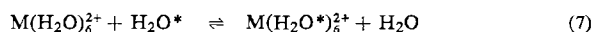
Die Halbwertsbreite des NMR-Signals wird also (wenn von der Verweilzeit abhängig) mit der Temperatur steigen. Aus den Werten bei verschiedenen Temperaturen läßt sich die Aktivierungsenergie  $E_a$  ermitteln.  $A$  ist ein Häufigkeitsfaktor, der von der Konzentration abhängen kann.

Allerdings ist auch die Korrelationszeit [\*] [7] und damit auch  $1/T_{2b}$  gewöhnlich etwas temperaturabhängig.  $1/T_{2b}$  bleibt aber von Konzentrationsänderungen unbeeinflusst, da es keine chemische Geschwindigkeitskonstante ist.

### 3. Beispiele

#### a) Lösungsmittel als Ligand

Das einfachste chemische System, auf das sich die Messung der Linienbreite eines NMR-Signals anwenden läßt, ist die Lösung eines paramagnetischen Salzes in Wasser. *Swift* und *Connick* [5] haben mit den von ihnen abgeleiteten Gleichungen aus der Breite des  $^{17}\text{O}$ -Signals wäßriger Lösungen von Mangan(II)-, Kupfer(II)-, Nickel(II)-, Kobalt(II)- und Eisen(II)-Salzen die Geschwindigkeit des Solvatisierungsaustausches bei  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ -Ionen sowie  $\Delta H^\ddagger$  und  $\Delta S^\ddagger$  dieses Vorganges bestimmt. Die Gleichung des Austausches lautet:



Darin bedeutet  $\text{H}_2\text{O}^*$  ein Wassermolekül aus dem Lösungsmittel,  $M$  ein Metall-Ion.

Da es für ein Wassermolekül nur zwei Umgebungen [Lösungsmittel (Index  $\text{H}_2\text{O}$ ) und Komplex (Index  $M$ )] gibt, erhält Gleichung (4) die Form

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{\tau_{\text{H}_2\text{O}}} \left[ \frac{\frac{1}{(T_{2M})^2} + \frac{1}{T_{2M} \tau_M} + \Delta\omega_M^2}{\left(\frac{1}{T_{2M}} + \frac{1}{\tau_M}\right)^2 + \Delta\omega_M^2} \right] \quad (8)$$

wenn man  $\tau_{ab}$  durch  $\tau_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $\tau_{ba}$  durch  $\tau_M$ ,  $T_{2b}$  durch  $T_{2M}$  und  $\Delta\omega_b$  durch  $\Delta\omega_M$  ersetzt. Nun gibt es vier Möglichkeiten für die Abhängigkeit der Linienbreite:

$$1. \Delta\omega_M^2 \gg 1/(T_{2M})^2 + 1/(\tau_M)^2; \quad 1/T_2 = 1/\tau_{\text{H}_2\text{O}}$$

[\*] Die Korrelationszeit ist die Zeit, die durchschnittlich vergeht, bevor sich die Lage eines Moleküls relativ zum äußeren Magnetfeld ändert. Die Korrelationszeit kann der Zeit entsprechen, die ein Molekül für eine Rotation braucht, sie kann gleich der Lebensdauer des Spinzustandes eines ungepaarten Elektrons sein oder auch durch die Dauer eines chemischen Austausches bestimmt werden. Im allgemeinen ist die kürzeste dieser Zeiten die Korrelationszeit. Die Relaxationszeit  $T_{2b}$  ist der Korrelationszeit umgekehrt proportional, da die zur Relaxation des Kernspins führenden Vorgänge um so häufiger auftreten, je größer die Korrelationszeit ist.

[7] R. A. Bernheim, T. H. Brown, H. S. Gutowsky u. P. E. Woessner, J. chem. Physics 30, 950 (1959).

Die Relaxation des Kernspins entsteht durch den großen Unterschied der Resonanzfrequenz im koordinierten und freien Zustand des Liganden und entwickelt sich sehr rasch. In diesem Fall hängt die Linienbreite von der Austauschgeschwindigkeit ab [ $\tau_{ba} \gg T_{2b}$  in Gleichung (5)].

$$2. 1/(\tau_M)^2 \gg \Delta\omega_M^2 \gg 1/T_{2M} \tau_M; \quad 1/T_2 = P_M \tau_M \Delta\omega_M^2$$

$P_M = \tau_M/\tau_{\text{H}_2\text{O}}$  = Anteil der Protonen in der Koordinationssphäre

Der chemische Austausch verläuft rasch und die Linienbreite hängt von der Geschwindigkeit der Relaxation ab. Diese wiederum wird durch den Unterschied der Resonanzfrequenzen verursacht. Dieser Fall ist in Gleichung (5) nicht enthalten.

$$3. 1/(T_{2M})^2 \gg \Delta\omega_M^2 \text{ und } 1/(\tau_M)^2; \quad 1/T_2 = 1/\tau_{\text{H}_2\text{O}}$$

Die Relaxation ist relativ rasch und wird durch die Lebensdauer des Kernspinzustandes bestimmt. Die Linienbreite ist daher eine Funktion der Austauschgeschwindigkeit [ $\tau_{ba} \gg T_{2b}$  in Gleichung (5)].

$$4. 1/T_{2M} \tau_M \gg 1/(T_{2M})^2 \text{ und } \Delta\omega_M^2; \quad 1/T_2 = P_M/T_{2M}$$

Hier ist der chemische Austausch rasch,  $\Delta\omega_M$  ist klein und die Linienbreite daher von der Relaxation des Kernspins im Komplex abhängig [ $T_{2b} \gg \tau_{ba}$  in Gleichung (5)].

*Connick* und *Swift* bestimmten aus der Temperaturabhängigkeit der Linienbreite die Art des jeweils entscheidenden Faktors. Die Ergebnisse ihrer Untersuchungen zeigt Tabelle 1. *Pearson* et al. [6] nutzten die Tatsache aus, daß die Geschwindigkeit der paramagnetischen Relaxation für Liganden mit mehr als einem Proton umgekehrt proportional der Entfernung des Protons vom paramagnetischen Zentrum ist. Findet man also für zwei Protonenarten die gleiche Linienverbreiterung, so muß die Geschwindigkeit des Ligandenaustauschs der bestimmende Faktor sein.

Gleichungen für die transversale Relaxationsgeschwindigkeit  $1/T_{2M}$  haben *Solomon* [8] und *Bloembergen* [9] abgeleitet. Als Mechanismen kommen eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung oder eine isotrope Kontaktwechselwirkung in Frage. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen einem ungepaarten Elektron und einem Proton kann sich über eine gewisse Entfernung erstrecken. Dagegen verlangt die Kontaktwechselwirkung, die auf der Koppelung zwischen dem Elektronen- und dem Kernspin beruht, den Aufenthalt des Elektrons in unmittelbarer Nähe des Protons und damit eine enge Berührung des paramagnetischen Ions mit der Molekel, welche die untersuchten Protonen enthält. Als Ergebnis kann eine Linienverbreiterung durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung auch für ein Molekül auftreten, das mit dem paramagnetischen Ion nicht direkt koordiniert ist. Der Effekt nimmt jedoch mit der Entfernung ab und hat nur Bedeutung, wenn sich das Molekül in einer Schicht befindet, die der koordinierten Schicht unmittelbar benachbart ist. Die Linienverbreiterung durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung wird daher als Relaxation in der äußeren Sphäre (outer-sphere relaxation) bezeichnet. Sie läßt sich durch rechnerische Korrekturen eliminieren.

Tabelle 1 gibt einige Werte für die Austauschgeschwindigkeiten koordinierten Methanols [6] und koordinierten

[8] I. Solomon, Physical Rev. 99, 559 (1955).

[9] N. Bloembergen, J. chem. Physics 27, 572 (1957).

Äthylenglykols [10]. Hier erhält man in den NMR-Spektren Signale der CH- und OH-Protonen. Nur für  $\text{Ni}^{2+}$  ist die Linienverbreiterung in beiden Signalen gleich. Daher kann man hier die Geschwindigkeit des Austausches bestimmen. Für die anderen Metall-Ionen ist die Linienverbreiterung beim OH-Signal größer als beim CH-Signal, so daß sich hier aus den OH-Daten nur ein unterer Grenzwert für die Austauschgeschwindigkeit ableiten läßt.

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten  $1/\tau_M = k_{\text{Austausch}}$  [sec<sup>-1</sup>] für den Austausch von Wasser, Methanol und Äthylenglykol aus der Koordination an Metall-Ionen bei 25 °C.

Metall-Ionen	H <sub>2</sub> O [a]	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> [e]
Mn <sup>2+</sup>	$3 \times 10^7$	$2,5 \times 10^5$ [c]	$> 1,5 \times 10^6$
Fe <sup>2+</sup>	$3 \times 10^6$	—	$> 2,5 \times 10^3$
Co <sup>2+</sup>	$1 \times 10^6$	$1,8 \times 10^4$ [d]	$> 3,4 \times 10^3$
Ni <sup>2+</sup>	$3 \times 10^4$	$1,0 \times 10^3$ [d]	$4,4 \times 10^3$
Cu <sup>2+</sup>	$2 \times 10^8$ [b]	$1,0 \times 10^4$ [c]	$> 1,5 \times 10^5$

[a] Werte nach [5].

[b] Hier gibt es Anzeichen für eine zweite, langsamere Reaktion.

[c] Werte nach [6]. [d] Werte nach [12].

[e] Werte nach [10], Temperatur: 27 °C.

Auch der koordinierte Ligand kann ein NMR-Signal geben, das sich in besonderen Fällen beobachten läßt. Beispielsweise zeigt an  $\text{Ni}^{2+}$  oder  $\text{Co}^{2+}$  koordiniertes Äthylendiamin ein  $\text{NH}_2$ -Signal bei +200 ppm und ein  $\text{CH}_2$ -Signal bei -100 ppm relativ zum  $\text{H}_2\text{O}$ -Signal [11]. Bei einer Resonanzfrequenz von 60 MHz liegen diese Verschiebungen  $\Delta\omega_M$  in der Größenordnung von  $10^3$  bis  $10^4$  Hz. Ähnliche Verschiebungen findet man für koordinierte OH-Protonen.

In methanolischen Lösungen von  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$  und  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$  haben Luz und Meiboom neben den Signalen des freien Lösungsmittels NMR-Signale der  $\text{CH}_3$ - und OH-Gruppen gebundenen Methanols beobachtet. Unterhalb -40 °C verlief der Ligandenaustausch so langsam, daß die Linienbreite dieser Signale ausschließlich durch die Koordination der Liganden bestimmt wurde. Oberhalb -40 °C trat infolge des schnelleren chemischen Austausches eine zusätzliche Linienverbreiterung auf, aus der sich die Austauschgeschwindigkeit in der üblichen Weise errechnen ließ.

Ist Stickstoff mit einem paramagnetischen Ion koordiniert, so sind die  $T_{2M}$ -Werte für die Protonen am Stickstoff sehr klein und liegen in der Größenordnung von  $10^{-5}$  bis  $10^{-7}$  sec [10]. Die Koordination sauerstoff-haltiger Liganden hat für die am Sauerstoff gebundenen Protonen  $T_{2M}$ -Werte in der Größenordnung  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  sec zur Folge [6, 12]. Dieser Unterschied ist auf die – verglichen mit Sauerstoff – größere Polarisierbarkeit des Stickstoffs zurückzuführen. Man findet daher infolge der isotropen Kontaktwechselwirkung am Stickstoff eine größere Dichte ungepaarter Spins. Diese überträgt sich durch Polarisation auf die am Stickstoff gebundenen Protonen und verursacht eine Relaxation [13]. Da außerdem  $\tau_M$  für stickstoffhaltige Liganden größer ist als für sauerstoffhaltige, lassen sich die Austauschgeschwindigkeiten für erstere häufiger direkt messen als für letztere.

## b) Lösungsmittel und Ligand verschieden

Die Werte in Tabelle 1 gelten für Fälle, in denen das Lösungsmittel auch der Ligand im Komplex ist. Man kann aber auch den Austausch von Liganden L untersuchen,

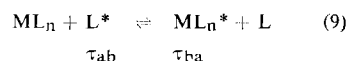
[10] R. G. Pearson u. R. D. Lanier, J. Amer. chem. Soc. 86, 765 (1964).

[11] R. S. Milner u. L. Pratt, Discuss. Faraday Soc. 34, 88 (1962).

[12] Z. Luz u. S. Meiboom, J. chem. Physics 40, 1058 (1964).

[13] R. E. Benson, D. R. Eaton, A. D. Josey u. W. D. Phillips, J. Amer. chem. Soc. 83, 3714 (1961).

die gegenüber dem Lösungsmittel, z. B. Wasser, im Unterschluß vorhanden sind.



Das NMR-Signal für freies L wird die übliche, durch den Austausch verursachte Linienverbreiterung zeigen.

Beobachtet man die Signale von Protonen, die an L gebunden sind, so ist zu berücksichtigen, daß sich  $\text{NH}$ - und OH-Protonen mit denen des Lösungsmittels sehr rasch ins Gleichgewicht setzen. Ist L beispielsweise Glycin ( $\text{gly}^\ominus = \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CO}_2^\ominus$ ), so zeigt das NMR-Spektrum in Wasser ein  $\text{CH}_2$ -Signal und ein  $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_2$ -Durchschnittssignal. Um ein gutes Spektrum zu bekommen, muß die Lösung etwa 1 M an Glycin sein, das auch als  $\text{LH}^\oplus = \text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2^\ominus$  vorliegen kann, da auch die  $\text{H}_3\text{N}$ -Gruppe ihre Protonen rasch mit denen des Lösungsmittels austauscht.

Man arbeitet bei konstantem  $P_M$  (oder  $P_b$ ), d. h. bei konstanter Konzentration an Metall-Ion und  $\text{L} + \text{LH}^\oplus$ . Die Linienverbreiterung  $\Delta\nu$  wird als Funktion von [L] aufgetragen, d. h. als Funktion der Konzentration des freien Liganden, die man durch Änderung des pH-Wertes variiert. Wie Abbildung 1 zeigt, sind vier verschiedene Resultate möglich.

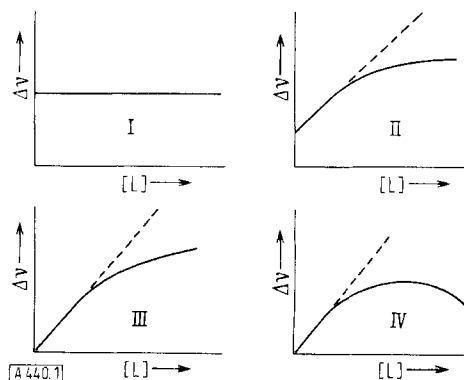


Abb. 1. Mögliche Abhängigkeiten der Linienverbreiterung  $\Delta\nu$  von der Konzentration [L] des freien Liganden.

Im ersten Fall ist  $\Delta\nu$  von [L] unabhängig. Man findet dieses Verhalten bei einigen Nickel-Komplexen, bei denen die Austauschgeschwindigkeit so gering ist, daß nur eine kleine Linienverbreiterung infolge einer Relaxation in der äußeren Sphäre (outer-sphere relaxation) [6] auftritt.

Im Fall II ändert sich  $\Delta\nu$  mit [L], die Kurve geht aber nicht durch den Nullpunkt. Hier muß es also einen Vorgang geben, der zur Linienverbreiterung führt, von der Konzentration des freien Liganden L aber unabhängig ist, und einen weiteren Prozeß, der in direkter Proportionalität von [L] abhängt. Wahrscheinlich handelt es sich um zwei Austauschvorgänge, von denen der erste kinetisch erster Ordnung ist (unabhängig von [L]), während der andere nach der zweiten Ordnung verläuft und damit eine zu [L] proportionale Geschwindigkeit hat. Diese Vorgänge werden durch die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  charakterisiert. Wenn tatsächlich Austauschvorgänge geschwindigkeitsbestimmend sind,

müssen OH- und CH-Signale ungefähr die gleiche Linienverbreiterung zeigen, und der Temperaturkoeffizient der Linienverbreiterung muß positiv sein. Die gestrichelte Linie in Abb. 1, II gilt, falls für alle Werte von [L] stets  $T_{2M} \ll \tau_M$ . Natürlich muß zufolge der Gleichung

$$1/\tau_M = k_1 + k_2 [L] \quad (10)$$

$\tau_M$  mit steigendem [L] irgendwann kleiner als  $T_{2M}$  werden. Für große Werte von [L] muß die Kurve also flacher verlaufen und schließlich eine konstante Neigung erreichen. Im Prinzip lassen sich in solchen Fällen  $k_1$ ,  $k_2$  und  $T_{2M}$  ermitteln.

Im dritten Fall geht die Kurve  $\Delta\nu = f([L])$  durch den Nullpunkt. Das bedeutet, daß nur ein Austauschvorgang zweiter Ordnung auftritt, d. h.  $k_1$  in Gleichung (10) ist Null. Bei großen Werten von [L], d. h. für  $T_{2M} > \tau_M$ , wird die Kurve gekrümmt. Kombiniert man die Gleichungen (10) [mit  $k_1 = 0$ ], (2) und (5), so erhält man:

$$\pi\nu = \pi\nu_L + PM \left[ \frac{1}{T_{2M} + 1/k_2 [L]} \right] \quad (11)$$

Das heißt:  $1/\Delta\nu$  hängt linear von  $1/[L]$  ab, und aus der Geraden lassen sich  $T_{2b}$  und  $k_2$  ermitteln.

Im vierten Fall geht die Kurve durch ein Maximum. Ursache dafür ist ein Wechsel in den Konzentrationen von Teilchenarten, die verschieden stark zur Linienverbreiterung beitragen. Einige Kupfer(II)-Systeme verhalten sich so, beispielsweise  $\text{Cu}^{2+}/\text{NH}_3$ . Hier bildet sich bei hohen Ammoniak-Konzentrationen  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ , das keine Linienverbreiterung bewirkt.

In Tabelle 2 sind einige Werte für Metall-Ion/Ligand-Systeme in wäßriger Lösung zusammengestellt worden. In einigen Fällen wurden die Daten durch andere Untersuchungen bestätigt. Beispielsweise zeigen die Geschwindigkeitskonstanten der Dissoziation von  $\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}$  ( $k_1 = 3 \text{ sec}^{-1}$ ) und  $\text{Ni}(\text{gly})_3^-$  ( $k_1 = 10 \text{ sec}^{-1}$ ) [14], daß die Austauschgeschwindigkeiten hier zu klein sind, als daß sie sich aus der Verbreiterung der NMR-Signale ermitteln ließen. Sie können aber mit Hilfe von Strömungsmethoden [14] bestimmt werden. Für die durch Säure katalysierte Dissoziation erhält man so eine Geschwindigkeit, die 20- bis 30-mal größer als die Austauschgeschwindigkeit ist, denn die durch Säure katalysierte Dissoziation öffnet den Chelatring nur, während der Ligandenaustausch seine vollständige Abtrennung verlangt.

Die in Tabelle 2 angegebenen  $k_{\text{OH}}$ -Werte, die aus den OH/NH-Durchschnittssignalen berechnet wurden, sind im allgemeinen etwas größer als die  $k_{\text{CH}_2}$ -Werte. Das bedeutet offenbar, daß sich der Chelatring am NH-Ende öffnet, denn der mit diesem ersten Dissoziationsschritt verbundene Säure-Base-Protonenaustausch verbreitert nur das OH-Signal. Der Extremfall ist  $\text{Co}(\text{en})_3^{2+}$ , für das man aus dem OH-Signal  $k_1 = 3,3 \times 10^3 \text{ sec}^{-1}$  errechnet, während das CH-Signal  $k_1 = 0$  ergibt. Falls  $k_1$  nur für die Öffnung des Chelatringes gilt und falls diese tatsächlich (wie von Wilkins [14] ermittelt) 30-mal schneller verläuft als die vollständige Abspaltung des Liganden, wäre

[14] R. G. Wilkins u. A. K. Shamsuddin-Ahmed, J. chem. Soc. (London) 1959, 3700; 1960, 2901; P. Ellis u. R. G. Wilkins, ibid. 1959, 299.

Tabelle 2. Grenzwerte für die Geschwindigkeit des Ligandenaustausches in Komplexen bei 27 °C. Es bedeuten: en = Äthylendiamin, gly = Glycin, sarc = N-Methylglycin (Sarkosin), dmg = N,N-Dimethylglycin.

Komplex	$k_1 [\text{sec}^{-1}]$ oder $k_2 [\text{M}^{-1}\text{sec}^{-1}]$	Temperaturabhängigkeit
$\text{Cu}(\text{en})_2^{2+}$	$k_{\text{OH}} = 2,6 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ $k_{\text{CH}_2} = 1,8 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$	$E_a = 7 \text{ kcal/Mol}$ $E_a = 7 \text{ kcal/Mol}$
$\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}$	$k_{\text{OH}} < 1 \times 10^3 \text{ sec}^{-1}$ $k_{\text{CH}_2} < 2 \times 10^2 \text{ sec}^{-1}$	keine gering
$\text{Co}(\text{en})_3^{2+}$	$k_{\text{OH}} = 4,8 \times 10^3 \text{ sec}^{-1} + 3,3 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ $k_{\text{CH}_2} = 2,5 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$	$E_a = 10,5 \text{ kcal/Mol}$ $E_a = 10,5 \text{ kcal/Mol}$
$\text{Cu}(\text{gly})_2$	$k_{\text{OH}} = 8,2 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ $k_{\text{CH}_2} = 2,6 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$	$E_a = 6 \text{ kcal/Mol}$ $E_a = 6 \text{ kcal/Mol}$
$\text{Ni}(\text{gly})_3^-$	$k_{\text{OH}} < 1 \times 10^3 \text{ sec}^{-1}$ $k_{\text{CH}_2} < 3 \times 10^2 \text{ sec}^{-1}$	negativ positiv
$\text{Co}(\text{gly})_3^-$	$k_{\text{OH}} = 5,7 \times 10^3 \text{ sec}^{-1} + 4,8 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ $k_{\text{CH}_2} = 5,7 \times 10^3 \text{ sec}^{-1} + 3,8 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$	$E_a = 10 \text{ kcal/Mol}$ $E_a = 10 \text{ kcal/Mol}$
$\text{Mn}(\text{gly})_2$	$k_{\text{OH}} > 1 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$ $k_{\text{CH}_2} > 1 \times 10^4 \text{ sec}^{-1}$	negativ negativ
$\text{Fe}(\text{gly})_2$	$k_{\text{OH}} = 2,2 \times 10^4 \text{ sec}^{-1} + 5 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ $k_{\text{CH}_2} = 2,2 \times 10^4 \text{ sec}^{-1} + 3,2 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$	$E_a = 9,5 \text{ kcal/Mol}$ $E_a = 9,5 \text{ kcal/Mol}$
$\text{Cu}(\text{sarc})_2$	$k_{\text{OH}} = 6 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$	$E_a = 7 \text{ kcal/Mol}$
$\text{Ni}(\text{sarc})_3^-$	$k_{\text{CH}_2} = 60 \text{ sec}^{-1} + 1 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ [a]	positiv
$\text{Co}(\text{sarc})_3^-$	$k_{\text{OH}} = 6,7 \times 10^2 \text{ sec}^{-1} + 3,3 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ $k_{\text{CH}_2} = 4,2 \times 10^2 \text{ sec}^{-1} + 2,1 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$	$E_a = 13 \text{ kcal/Mol}$ $E_a = 13 \text{ kcal/Mol}$
$\text{Cu}(\text{dmg})_2$	$k_{\text{CH}_2} = 1,3 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$	$E_a = 9,5 \text{ kcal/Mol}$
$\text{Ni}(\text{dmg})_3^-$	$k_{\text{CH}_2} = 70 \text{ sec}^{-1} + 4,7 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$	$E_a = 17 \text{ kcal/Mol}$
$\text{Co}(\text{dmg})_3^-$	$k_{\text{CH}_2} = 3,2 \times 10^3 \text{ sec}^{-1} + 7,3 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$	positiv

[a] Bei 54 °C.

die Beteiligung einer Reaktion erster Ordnung an der vollständigen Dissoziation zu gering, als daß sie sich aus dem CH-Signal erkennen ließe.

Für Glycin und Sarkosin als Liganden sind die Unterschiede zwischen den aus OH- und CH-Signalen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten gering. Wahrscheinlich öffnet sich der Chelatring hier zuerst am Carboxylat-Ende. Diese Öffnung brächte keinen Protonenaustausch mit sich, so daß sich die aus den CH- und OH-Signalen ermittelten Werte für  $k_1$  und  $k_2$  nicht unterscheiden sollten. Für Kupfer ist die Differenz zwischen den  $k_2$ -Werten aus den beiden Glycin-Signalen am größten. Das könnte auf den zusätzlichen Austausch eines Glycin-Ions zurückzuführen sein, das mit seiner Aminogruppe nur an einer der beiden oberhalb und unterhalb der Ebene von  $\text{Cu}(\text{gly})_2$  gelegenen axialen Positionen koordiniert ist [15]. Man weiß [5], daß Gruppen in axialer Stellung sehr labil sind. In Gleichung (5) wird dann  $\tau_{ba} \ll T_{2b}$ . Da die koordinierte  $\text{NH}_2$ -Gruppe näher am Kupfer-Ion steht als die  $\text{CH}_2$ -Gruppe, wird sich ihr Signal stärker verbreitern.

Kupfer, Mangan und Eisen(II) haben in den Komplexen, die untersucht wurden, meist noch zwei Wasser-Moleküle koordiniert. Diese Moleküle sind wahrscheinlich nicht sehr fest gebunden und rufen daher eine Verbreiterung des OH-Signals hervor. In Anbetracht der hohen Austauschgeschwindigkeit solcher Wasser-Moleküle und der geringen Relaxationsgeschwindigkeit von Protonen am Sauerstoff [16] ist jedoch anzunehmen, daß der Beitrag dieses Austauschvorganges zur gesamten Linienverbreiterung nur gering ist. Eine Ausnahme macht möglicherweise Mangan(II), da es eine höhere Relaxationsgeschwindigkeit verursacht. Der in Tabelle 2 verzeich-

[15] Die dritte en-Gruppe im  $\text{Cu}(\text{en})_3^{2+}$  ist ein einzähniger Ligand: J. Bjerrum, Acta chem. scand. 2, 297 (1948).

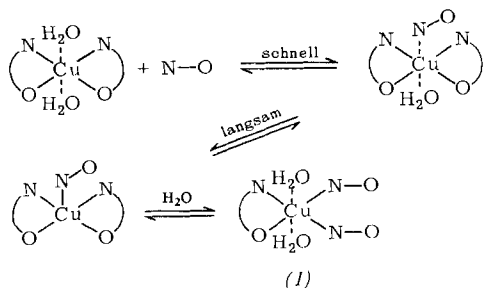
[16] L. O. Morgan u. A. W. Nolle, J. chem. Physics 31, 365 (1959).

nete Unterschied zwischen der Verbreiterung des OH- und CH-Signals könnte hier zum Teil auf einen Wasser-austausch zurückgehen. Da andererseits die Aktivierungsenergien, die man aus den OH- und CH-Signalen berechnet, ungefähr gleich sind (Tabelle 2), muß in beiden Fällen der gleiche Prozeß geschwindigkeitsbestimmend sein.

In allen Fällen stimmt die Reihenfolge der Austauschgeschwindigkeit  $Mn(II) > Fe(II) > Co(II) > Ni(II) \ll Cu(II)$  mit früheren Beobachtungen überein [17]. Es ist versucht worden, diese Reihenfolge mit Hilfe der Kristallfeldtheorie zu erklären: entscheidend wäre die für jedes Metall-Ion andersartige Abnahme der Kristallfeld-Stabilisierungsenergie beim Übergang vom Grundzustand zum Übergangszustand. Voraussetzung für die Anwendung dieser Theorie ist jedoch eine Annahme über den Reaktionsmechanismus sowie über die Struktur des Grund- und Übergangszustandes.

Die ermittelten Werte sind mit mehreren Mechanismen vereinbar. Man betrachtet sie am besten zusammen mit Daten für Substitutionsreaktionen an anderen Komplex-Ionen. Man darf annehmen, daß die Komplexe von  $Mn(II)$ ,  $Fe(II)$ ,  $Co(II)$  und  $Ni(II)$  oktaedrische oder schwach verzerrt oktaedrische Strukturen haben. Kupfer(II)-Komplexe sind so stark tetraedrisch verzerrt, daß man sie als praktisch eben ansehen kann. Oktaedrische Komplexe reagieren nach einem  $S_N1$ -Mechanismus oder doch so, daß der Verlauf der Reaktion einem  $S_N1$ -Mechanismus sehr stark ähnelt [17]. Dagegen verlaufen Substitutionsreaktionen an ebenen Komplexen stets nach einem  $S_N2$ -Mechanismus [17, 18].

Die Werte in Tabelle 2 zeigen, daß die Austauschreaktionen der Kupferkomplexe immer zweiter Ordnung sind. Das legt für die  $Cu(II)$ -Komplexe ihrer Struktur entsprechend einen  $S_N2$ -Mechanismus nahe. In Analogie zu Komplexen von Platin(II) und Palladium(II) [18] sollte der erste Schritt des Austausches im leicht eintretenden Ersatz eines axialen Wasser-Moleküls durch den neuen Liganden bestehen. Daran würde sich wahrscheinlich eine Umlagerung zu einer trigonal-bipyramidalen Struktur anschließen, der die Öffnung eines Chelat-Ringes und die Rückkehr zur ebenen Struktur (1) mit zwei einzähnigen Liganden folgen. (Im Formelschema bedeutet N-O ein Glycin-Anion.) Mit diesem Schritt ist der Austausch praktisch bereits vollzogen worden, denn der zuerst frei in Lösung vorliegende Ligand hat jetzt eine Position eingenommen, die gleichwertig ist mit der Position des schon vorher im Komplex vorhandenen Liganden. Die Austauschgeschwindigkeit ist gleich



[17] F. Basolo u. R. G. Pearson: Mechanisms of Inorganic Reactions. Wiley, New York 1958; R. G. Pearson, J. chem. Educat. 38, 164 (1961); R. G. Wilkins, Quart. Rev. (chem. Soc. London) 16, 316 (1962).

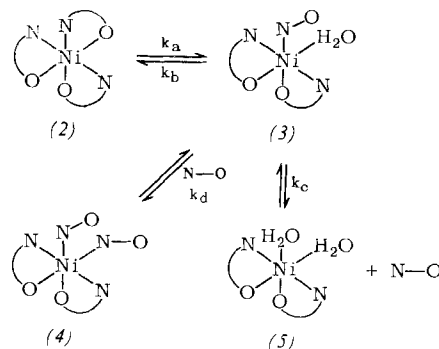
[18] F. Basolo u. R. G. Pearson in F. A. Cotton: Progress in Inorganic Chemistry. Interscience, New York 1962, Bd. 4.

der Geschwindigkeit, mit der (1) entsteht, die Austauschreaktion ist zweiter Ordnung und hängt von den Konzentrationen des Komplexes und des freien Liganden ab. Eine Reaktion erster Ordnung, bei der Wasser das nucleophile Reagens wäre, verlief zu langsam, als daß sie sich nachweisen ließe, denn Reaktionen ebener Komplexe hängen stark von der Reaktionsfähigkeit des Nucleophils ab [18].

Die oktaedrisch gebauten Komplexe mit drei zweizähnigen Liganden gewähren einem angreifenden Liganden nicht so leicht Zugang. Vielmehr wird hier in einem reversiblen Prozeß, der sich als Dissoziation unter Mitwirkung von Wasser beschreiben ließe, ein Chelatring geöffnet und ein Wassermolekül vom Zentralatom gebunden. Die Zwischenstufe (3) kann dann entweder den ursprünglichen Komplex (2) zurückbilden oder unter Mitwirkung von Wasser den nur noch an einem Ende gebundenen Liganden ganz verlieren (4) oder das am Zentralatom gebundene Wasser durch einen neuen Liganden ersetzen (5). Jeder der beiden zuletzt genannten Schritte führt zum Austausch, dessen Geschwindigkeit durch

$$\{k_c + k_d [L]\} \cdot (3) \quad (12)$$

gegeben ist.



Nimmt man die Konzentration von (3) als stationär und die von (4) und (5) als sehr klein an, so erhält man für die Austauschgeschwindigkeit:

$$\frac{\{k_c + k_d [L]\} k_a [NiL_3]}{k_b + k_c + k_d [L]} \quad (13)$$

Wenn  $k_d [L] \ll k_b + k_c$ , ist die beobachtete Geschwindigkeitskonstante – in Übereinstimmung mit dem Experiment – die Summe aus einem Glied erster und einem Glied zweiter Ordnung.

Ob dieser Mechanismus tatsächlich auftritt, läßt sich prüfen, denn erstens sollte – wie für  $Ni(en)_3^{2+}$  und  $Ni(gly)_3^-$  erwähnt –  $k_b$  20- bis 30-mal so groß wie  $k_c$  sein. Zweitens sei angenommen, daß  $(k_b + k_c) \gg k_d [L]$ . Der Nenner in Gleichung (13) ist dann eine Konstante, da  $k_d [L]$  vernachlässigt werden kann. Das bedeutet aber, daß Gleichung (13) die gleiche Form erhält wie die experimentell gefundene Gleichung (10). Damit gilt dann

$$k_1 = k_a k_c / (k_b + k_c)$$

oder, da  $k_b \gg k_c$ :

$$k_1 \approx k_a k_c / k_b$$

Ebenso erhält man

$$k_2 = k_a k_d / k_b$$

Die Zahlen in Tabelle 2 zeigen, daß der Wert von  $k_2$  [L] selbst für die höchsten Konzentrationen an L nie das Zehnfache des Wertes von  $k_1$  erreicht, d. h. es gilt tatsächlich  $(k_b + k_c) \gg k_d$  [L], wie oben angenommen. Möglicherweise nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem [L] etwas ab, doch wird das gewöhnlich durch eine Krümmung der Kurve Linienbreite =  $f$  ([L]) überdeckt, die dadurch entsteht, daß statt des Austausches die Relaxation bestimmend wird. Einen ähnlichen Mechanismus kann man für oktaedrische Chelate mit zwei zweizähligen Liganden schreiben, und ein Prozeß zweiter Ordnung, in dem die Rückreaktion (5)  $\rightarrow$  (3) eine Rolle spielt, ist hier in Betracht zu ziehen.

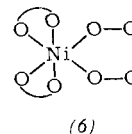
Im Grunde genommen könnte ein  $S_N2$ -Angriff des neu eintretenden Liganden am Metallatom die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung erklären, die man beim Austausch in oktaedrisch gebauten Komplexen beobachtet. Gegen einen solchen Prozeß spricht aber die Tatsache, daß man bei oktaedrischen Komplexen der Übergangsmetalle keine nucleophilen Substitutionsreaktionen findet [19]. Vielmehr ist es ein „besonderer Mechanismus bei Chelaten“ [17], der zu einer Kinetik zweiter Ordnung ohne eine echte bimolekulare Reaktion führt. Bei der Dissoziation eines Chelatliganden (zweizählig oder mehrzählig) wird in einem Schritt immer nur eine Bindung geöffnet. So gut wie immer wird ein Wassermolekül an die freigewordene Koordinationsstelle treten. Da andere Liganden das Wasser wieder verdrängen können, kann die Geschwindigkeit einer Ligandensubstitution oder eines Ligandenaustausches von der Konzentration des neuen Liganden abhängen. Der Austausch einzähliger Liganden, z. B.  $NH_3$  oder  $CNS^-$ , verläuft dagegen stets nach der ersten Ordnung [20].

Der Abfall der Austauschgeschwindigkeit in der Reihenfolge Glycin > Sarkosin > Dimethylglycin, den man bei Kupfer(II)-Komplexen beobachtet, spricht für einen  $S_N2$ -Mechanismus und kann auf die sterische Behinderung des angreifenden Nucleophils zurückgeführt werden. Ähnliche Fälle kennt man bei Platin(II)-Komplexen [18]. Bei oktaedrischen Kobalt(II)- und Nickel(II)-Komplexen findet man für die Abnahme der Austauschgeschwindigkeit die umgekehrte Reihenfolge: Dimethylglycin > Sarkosin > Glycin. Dies läßt sich durch die sterische Beschleunigung eines Dissoziationsvorganges erklären und ist auch bei anderen oktaedrisch gebauten Komplexen beobachtet worden [17]. Wilkins [21] fand eine ähnliche Reihenfolge für die Dissoziationsgeschwindigkeit N-methylsubstituierter Äthylendiamin-Komplexe von Nickel(II).

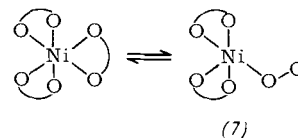
Die unter Mitwirkung von Wasser verlaufenden Dissoziationsschritte mit den Geschwindigkeitskonstanten  $k_a$  und  $k_c$  sollten eine kritische Länge der Bindung Metall-Ligand und eine teilweise Koordination des Wassermoleküls erfordern, bevor sich die Bindung zum Liganden endgültig öffnet. Das folgt aus der Unwahrscheinlichkeit (aus energetischen Gründen) eines fünffach koordinierten Übergangszustandes mit einer quadratisch-pyramidalen Struktur [22]. In einigen Fällen ist die Umlagerung zu einer trigonalen Bipyramide möglich, beispielsweise wenn keine Kristallfeld-Stabilisierungsenergie auftritt

oder wenn  $\pi$ -Bindungen eine Rolle spielen. Nimmt ein Wassermolekül an der Reaktion teil, so ist der Übergangszustand siebenfach koordiniert; fünf Gruppen befinden sich in den ursprünglichen Oktaederpositionen, zwei weitere, Wasser und die austretende Gruppe, liegen benachbart und etwas weiter vom Zentralatom entfernt [23].

Die in Tabelle 1 für den Glykol-Austausch angegebenen Werte bedürfen noch eines Kommentars. Die Geschwindigkeiten für den Austausch dieser Chelat-Liganden sind etwa die gleichen wie für den Austausch des einzähligen Methanols. Das wird verständlich, wenn man eine Dissoziation unter Mitwirkung des Lösungsmittels annimmt. Die Zwischenstufe (6) garantiert den Austausch, obwohl ein Chelatring nur geöffnet wurde.

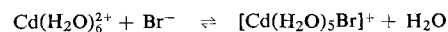


Eine fünffach koordinierte Zwischenstufe (7) würde eine gegenüber dem Methanol-Austausch wesentlich geringere Geschwindigkeit des Glykol-Austausches verlangen, denn hier könnte sich der Chelatring rasch wieder schließen.



#### 4. Weitere Verfahren

Kürzlich entwickelte vor allem Hertz [24] ein Verfahren zur Messung von Austauschgeschwindigkeiten, das die Verbreiterung von NMR-Signalen ausnutzt, ohne auf die Verwendung paramagnetischer Metall-Ionen angewiesen zu sein. Hier macht man sich die Tatsache zunutze, daß ein an irgendein Metall-Ion koordiniertes Halogenid-Ion eine sehr schnell verlaufende magnetische Relaxation aufweist. Die hohe Geschwindigkeit hat ihre Ursache in der Koppelung zwischen dem Kernquadrupolmoment des Halogenid-Ions und dem asymmetrischen elektrischen Feld, welches das Metall-Ion am Halogenid-Kern erzeugt. Geschwindigkeiten von Reaktionen wie



lassen sich bestimmen.

Schließlich sei erwähnt, daß die Geschwindigkeiten rasch verlaufender Austauschreaktionen auch aus der Linienverbreiterung in EPR- und ESR-Spektren ermittelt werden können [25]. Da die Zeitskala der elektronenparamagnetischen Resonanz bei etwa  $10^3$ -mal größeren Werten liegt als die der kernmagnetischen Resonanz (die

[19] R. G. Pearson, D. N. Edgington u. F. Basolo, J. Amer. chem. Soc. 84, 3233 (1962).

[20] J. P. Hunt, H. W. Dodgen u. F. Klanberg, Inorg. Chem. 2, 478 (1963).

[21] R. G. Wilkins, J. chem. Soc. (London) 1962, 4475.

[22] Siehe [17], S. 98–101 und 165.

[23] R. Dyke u. W. C. E. Higginson, J. chem. Soc. (London) 1963, 2788; S. A. Johnson, F. Basolo u. R. G. Pearson, J. Amer. chem. Soc. 85, 1741 (1963).

[24] H. G. Hertz, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 53 (1960); 65, 36 (1961).

[25] R. G. Pearson u. T. Buch, J. chem. Physics 36, 1277 (1962).

Frequenzen liegen in der Größenordnung von  $10^{10}$  Hz statt  $10^7$  Hz), kann man nur sehr rasche Reaktionen untersuchen. Halbwertszeiten von  $10^{-6}$  bis  $10^{-9}$  Sekunden sind am günstigsten.

Komplexbildungen in der äußeren Sphäre zwischen paramagnetischen Kationen und einem paramagnetischen Anion, dem Nitrosyldisulfonat-Ion, sind gleichfalls untersucht worden. Solche Reaktionen verlaufen sehr schnell und sind diffusionskontrolliert [26]. Auch die

[26] M. Eigen u. K. Tamm, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 66, 93, 107 (1962).

Geschwindigkeiten von Komplexumwandlungen in der inneren Sphäre lassen sich studieren, wenn man ein Kation, zum Beispiel Mn(II), wählt, dessen Komplexe sehr labil sind, und bei hohen Temperaturen arbeitet, so daß die Geschwindigkeit sehr groß wird [27].

*Wir danken Prof. A. L. Allred für vielfältige Hilfe in der Theorie und Praxis der kernmagnetischen Resonanz.*

Eingegangen am 24. Juli 1964, ergänzt am 19. Oktober 1964 [A 440]

[27] R. G. Hayes u. R. J. Myers, J. chem. Physics 40, 877 (1964).

## Zur Chemie des Diimins

VON PROF. DR. S. HÜNIG [1], DR. H. R. MÜLLER UND DR. W. THIER

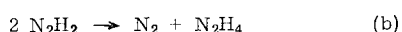
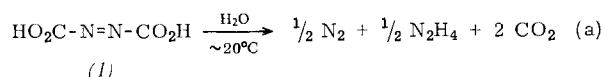
AUS DEM CHEMISCHEN INSTITUT DER UNIVERSITÄT MARBURG/LAHN, DEM INSTITUT FÜR ORGANISCHE CHEMIE DER UNIVERSITÄT MÜNCHEN UND DEM CHEMISCHEN INSTITUT DER UNIVERSITÄT WÜRZBURG

*Diimin läßt sich in Lösung durch die stereospezifische cis-Hydrierung symmetrischer Mehrfachbindungen eindeutig nachweisen. Außer mit Reaktionen, die bisher dem Hydrazin zugeschrieben wurden, befaßt sich der Überblick vor allem mit den verschiedenen Quellen für Diimin und mit dessen Folgereaktionen.*

### I. Die Vorgeschichte des Diimins

Trotz der hochentwickelten Azo-Chemie ist die Frage nach der Existenz und dem chemischen Verhalten der Stammverbindung, des „Azowasserstoffs“, d. h. des Diimins [2], bis vor wenigen Jahren unbeantwortet geblieben, obwohl die ersten Nachweisversuche bis ins vorige Jahrhundert zurückreichen.

Die glatte Decarboxylierung des Kaliumsalzes der Azodicarbonsäure (1) nach Hydrolyse bei Raumtemperatur ließ Thiele 1892 [3] den Nachweis des Diimins erhoffen. Als Hydrolyseprodukte treten jedoch äquivalente Mengen Stickstoff und Hydrazin auf [Reaktion (a)], ein Ergebnis, das Thiele als Disproportionierung (b) des Diimins interpretiert. Die später studierte



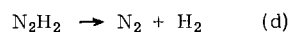
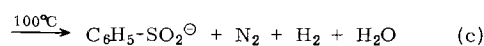
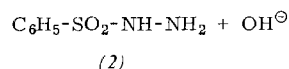
[1] Anschrift: Chemisches Institut der Universität Würzburg, Röntgenring 11.

[2] Die historisch bedingte Nomenklatur ist genauso wenig einheitlich wie für das Teilchen NH. Diimin scheint uns weniger mißverständlich als Diimid, wobei gleichzeitig die Verbindung zur älteren Literatur erhalten bleibt. Die von W. R. McBride und E. M. Bens [J. Amer. chem. Soc. 81, 5546 (1959); vgl. H. Bock und G. Rudolph, Chem. Ber. 94, 1457 (1961)] vorgeschlagene rationale Nomenklatur „Diazen“ wäre zu begrüßen, wenn NH einheitlich als „Azen“ bezeichnet würde.

[3] J. Thiele, Liebigs Ann. Chem. 271, 127 (1892).

Kinetik der Decarboxylierung von (1) beweist zwar eine energische Protonenkatalyse, bringt aber für das Diimin selbst keine weitere Stütze [4].

Nach Raschigs [5a, 5b] 1910 veröffentlichten Versuchen tritt Diimin als Zwischenstoff der Spaltung (c) von Benzolsulfonsäure-hydrazid (2) mit heißer Alkalilauge auf. Raschig fand äquivalente Mengen Stickstoff und Wasserstoff, die durch Zerfall (d) intermediär gebildeten



Diimins entstanden sein sollen. Thieles Ergebnisse sind nach Raschig [5a, 5b] durch Angriff zerfallenden Diimins auf Azodicarbonsäure zu deuten; die Disproportionierung des Diimins scheint ihm daher gemäß Reaktion (c) nur vorgetäuscht; H. Wieland [6] deutet den Befund entsprechend.

[4] C. V. King, J. Amer. chem. Soc. 62, 379 (1940).

[5a] F. Raschig, Angew. Chem. 23, 972 (1910).

[5b] F. Raschig: Schwefel- und Stickstoffstudien. Verlag Chemie, Leipzig-Berlin 1924.

[6] H. Wieland: Die Hydrazine. F. Enke-Verlag, Stuttgart 1913, S. 4.