

Reaktionsdynamik in der Chemie von Koordinationsverbindungen – Anwendung von Hochdruck-Techniken

Von Rudi van Eldik*

Zum Verständnis der Dynamik chemischer Reaktionen bedarf es der Information über elektronische, strukturelle und kinetische Eigenschaften der Reaktanten. Die Schlüsselfrage, wie chemische Reaktionen tatsächlich ablaufen, kann in vielen Fällen nur nach detaillierten kinetischen Untersuchungen beantwortet werden. Die üblichen Variablen dabei sind Konzentration, pH-Wert, Lösungsmittel und Temperatur. In den letzten Jahren wurde zusätzlich der Druck als Variable verstärkt berücksichtigt. Damit können Aktivierungsvolumina gemessen sowie Reaktionsvolumenprofile konstruiert werden, was die Aufklärung von Reaktionsmechanismen unterstützt; auch Reaktionskinetiken werden durch Berücksichtigung dieses zusätzlichen Parameters, dessen Wert in das Bild des vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus passen muß, besser verstanden. Die mechanistischen Erkenntnisse, die in diesem Beitrag beschriebenen hochdruck-kinetischen Studien der Reaktionen von Komplexverbindungen erbrachten, sind für das Verständnis katalytischer Prozesse in der Anorganischen und Organischen Chemie sowie in der Biochemie von Bedeutung.

1. Einleitung

1.1. Grundprinzipien

Bei kinetischen Messungen in der Hochdruckchemie wird neben den üblichen kinetischen Parametern auch die Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten gemessen. Daraus und aus den partiellen molaren Volumina \bar{V} von Edukten und Produkten, die aus Dichtemessungen erhältlich sind, kann ein Volumenprofil der untersuchten Reaktion erstellt werden. Für eine Reaktion des Typs $A + B \xrightarrow{k} AB$ ist der einfachste denkbare Mechanismus, der mit der Theorie des Übergangszustandes in Einklang steht



Ein mögliches Volumenprofil für Reaktion (1) zeigt Abbildung 1. Die Größe und das Vorzeichen des Reaktionsvolumens $\Delta \bar{V} = \bar{V}_{AB} - \bar{V}_A - \bar{V}_B$ und des Aktivierungsvolumens

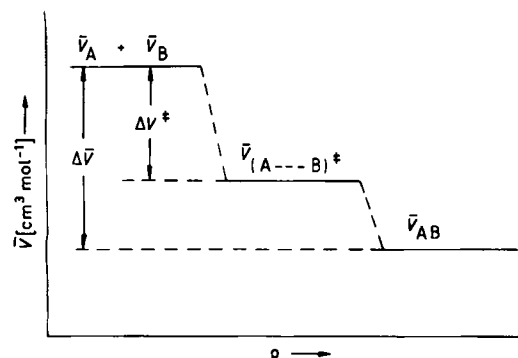


Abb. 1. Volumenprofil für Reaktion (1). \bar{V} = partielles Molvolumen, p = Reaktionskoordinate.

[*] Priv.-Doz. Dr. R. van Eldik
Institut für physikalische und theoretische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

$\Delta V^{\ddagger} = \bar{V}_{\ddagger} - \bar{V}_A - \bar{V}_B$ hängt von den reagierenden Spezies und dem umgebenden Medium ab. Das Volumen des Übergangszustands (Abb. 1) liegt nicht notwendigerweise zwischen dem der Edukte und dem der Produkte, sondern es kann während des Bindungsbildungsprozesses ein Minimum auftreten (siehe z. B. Abb. 5). Während \bar{V} - und $\Delta \bar{V}$ -Werte aus partiellen Molvolumina (Dichtemessungen) und den Ergebnissen dilatometrischer Messungen erhältlich sind, kann ΔV^{\ddagger} nur aus der Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k bestimmt werden gemäß

$$\Delta V^{\ddagger} = -RT(\partial \ln k / \partial p)_T$$

ΔV^{\ddagger} ist prinzipiell nicht druckunabhängig, d. h. die Auftragung von $\ln k$ gegen p ergibt nicht immer eine Gerade; der Kompressibilitätskoeffizient der Aktivierung $\Delta \beta^{\ddagger}$ ist definiert als

$$\Delta \beta^{\ddagger} = -(\partial \Delta V^{\ddagger} / \partial p)_T$$

Verschiedene mathematische Beschreibungen zur Berücksichtigung der Druckabhängigkeit von ΔV^{\ddagger} sind vorgeschlagen worden^[1-3]. Für mechanistische Zwecke wird jedoch nur der auf Normaldruck extrapolierte Wert von ΔV^{\ddagger} mit den gemessenen partiellen Molvolumina korreliert. In den meisten Fällen ist ΔV^{\ddagger} bis 100 MPa (= 1 kbar) nahezu druckunabhängig.

Im allgemeinen kann man sich ΔV^{\ddagger} als Summe zweier Komponenten vorstellen: eines intrinsischen Anteils ($\Delta V_{intr}^{\ddagger}$), der die Volumenänderung repräsentiert, die auf die Änderung von Bindungslängen und -winkeln zurückzuführen ist, und eines solvationsbedingten Anteils ($\Delta V_{solv}^{\ddagger}$), der die Volumenänderung widerspiegelt, die auf Änderungen in der Wechselwirkung mit dem umgebenden Medium beruht. Ein Großteil dieser Volumenänderung ist häufig auf Änderungen in der „Elektrostriktion“ zurückzuführen, d. h. auf die Wechselwirkung, die auftritt, wenn ein Ion in ein Dielektrikum gebracht wird. Vor allem aus dem

$\Delta V_{\text{intr}}^{\ddagger}$ -Anteil lassen sich Erkenntnisse über den Mechanismus einer Reaktion gewinnen. Eine schematische Darstellung beider Komponenten für typische Bindungsbildungs- und Bindungsbruchprozesse ist in Abbildung 2 gegeben. Daraus folgt, daß mechanistische Zuordnungen bei Prozessen, in denen Solvatationsänderungen keine große Rolle spielen, sehr einfach möglich sind. In Reaktionen mit großen Polaritätsänderungen aber kann $\Delta V_{\text{sol}}^{\ddagger}$ sehr viel größer als $\Delta V_{\text{intr}}^{\ddagger}$ sein und $\Delta V_{\text{intr}}^{\ddagger}$ entgegenwirken oder sogar überkompensieren; Beispiele hierfür werden diskutiert werden. Trotzdem ergibt sich aus solchen Studien ein konsistentes Bild, das die Eignung von ΔV^{\ddagger} für mechanistische Unterscheidungen selbst in extremen Fällen zeigt.

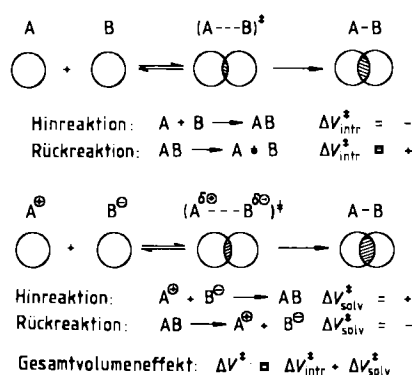


Abb. 2. Schematische Darstellung zur Erklärung des Vorzeichens und der Komponenten von ΔV^{\ddagger} .

1.2. Apparatives

Die ersten Kinetikmessungen für Koordinationsverbindungen in Lösung unter hohem Druck wurden in Standreaktoren (Autoklaven) durchgeführt, und die Reaktionen wurden entweder in situ, z. B. mit UV/VIS-Spektroskopie durch „optische Fenster“^[14], oder mit einer Probenziehtechnik verfolgt. Die Fortschritte im Verständnis der Reaktionsdynamik von Koordinationsverbindungen, wie sie in diesem Beitrag beschrieben sind, basieren auf Entwicklungen der letzten Jahre, die es ermöglichen, die Druckabhängigkeit von Reaktionen im Milli-, Mikro- und Nanosekundenbereich zu untersuchen: „Stopped-Flow“-^[5-9] und Temperatursprungmethode^[10-12], NMR-Spektroskopie^[13, 14] und Techniken mit schnell gepulsten Lasern^[15, 16]. Dank dieser apparativen Möglichkeiten werden immer mehr Informationen aus hochdruckkinetischen Untersuchungen gewonnen, wie eine neuere Zusammenstellung von Aktivierungsvolumina für Reaktionen von Koordinationsverbindungen zeigt^[17].

2. Reaktionsdynamik in der Chemie von Koordinationsverbindungen

Der Einfluß des Drucks auf die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von Koordinationsverbindungen ist für viele Verbindungen und Reaktionstypen untersucht worden^[1, 17]. Im allgemeinen werden solche Studien zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen durchgeführt, da der jeweils vorgeschlagene Mechanismus auch die experi-

mentell bestimmte Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit erklären muß^[18]. Die Beispiele in den folgenden Abschnitten werden beide Gesichtspunkte illustrieren. Zu den Beispielen gehören Substitutions- und Elektrophilentransfer-Reaktionen sowie eine Reihe weiterer Reaktionen von Koordinationsverbindungen. Sie werden in dieser Reihenfolge behandelt, da Substitutionsreaktionen die Basis für viele der anderen Reaktionstypen sind.

2.1. Substitutionsreaktionen

Für Substitutionsreaktionen wie (2), in denen M das Metallatom, L die nicht beteiligten Liganden und X und Y der austretende bzw. eintretende Ligand sind, werden Dissoziations- (D), Austausch- (I) oder Assoziationsmechanismen (A) diskutiert, abhängig von der Stärke der Bindungen von X und Y an M im Übergangszustand. Die schematische



tische Darstellung in Abbildung 3 veranschaulicht diese Mechanismen. Dominiert im Übergangszustand die Bindungsbildung, so sollte das Molvolumen deutlich abnehmen (negatives ΔV^{\ddagger}), dagegen sollte es in einer dissoziativ ablaufenden Reaktion signifikant zunehmen (positives ΔV^{\ddagger}). Bei einem Austauschprozeß treten Bindungsbruch und -bildung weitgehend gleichzeitig auf, und nur geringe Effekte sind zu erwarten, d. h. kleine negative Werte für ΔV^{\ddagger} bei einem I_a - (Bindungsbildung etwas eher als -bruch) und kleine positive Werte für ΔV^{\ddagger} bei einem I_d -Mechanismus. Dies gilt für Systeme, in denen keine größeren Solvatationsänderungen die Ligandensubstitution begleiten, z. B. bei Lösungsmittelaustauschreaktionen; werden jedoch geladene Liganden substituiert, ist zu erwarten, daß größere Solvatationsänderungen den Wert von ΔV^{\ddagger} beeinflussen.

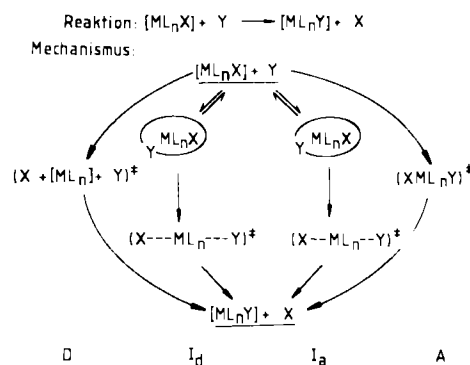


Abb. 3. Schematische Darstellung möglicher Mechanismen von Reaktion (2).

2.1.1. Lösungsmittelaustauschreaktionen

Merbach untersuchte Lösungsmittelaustauschreaktionen an zweiwertigen, oktaedrisch koordinierten Ionen der 3d-Metalle^[19]. Seine Ergebnisse (Tabelle 1) sind von grundlegender Bedeutung für das Verständnis von Substitutionen an Komplexen dieser Metalle im allgemeinen. Der Trend in den Werten für ΔV^{\ddagger} von V^{2+} bis Ni^{2+} wurde mit einem

Tabelle 1. ΔV^\ddagger [cm³ mol⁻¹] für den Lösungsmittelaustausch an [ML₆]²⁺-Ionen [19]. DMF = Dimethylformamid.

L \ M	V ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺
H ₂ O	-4.1	-5.4	3.8	6.1	7.2
H ₃ COH		-5.0	0.4	8.9	11.4
H ₃ CCN		-7.0	3.0	7.7	9.6
DMF				6.7	9.1
Mechanismus:	I _a	I _a	I	I _a	I _a

allmählichen Übergang vom I_a- zum I_a-Mechanismus erklärt.

Eine ähnliche Tendenz wurde NMR-spektroskopisch^[19] für den Lösungsmittelaustausch an High-spin-[ML₆]³⁺-Ionen beobachtet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4 zusammengestellt. Sie können folgendermaßen verstanden werden^[19]: Bei abnehmendem Ionenradius (Abb. 4) wird aufgrund sterischer Wechselwirkungen im Übergangszustand der dissoziative Charakter der Reaktion zunehmen; in einem oktaedrischen Komplex sind die t_{2g}-Orbitale nichtbindend und die e_g-Orbitale σ*-antibindend. Von Mn²⁺ zu Ni²⁺ werden die t_{2g}-Orbitale kontinuierlich gefüllt, was die Annäherung eines siebten Liganden an eine Oktaederfläche elektrostatisch weniger günstig werden läßt und somit die dissoziative Reaktion fördert.

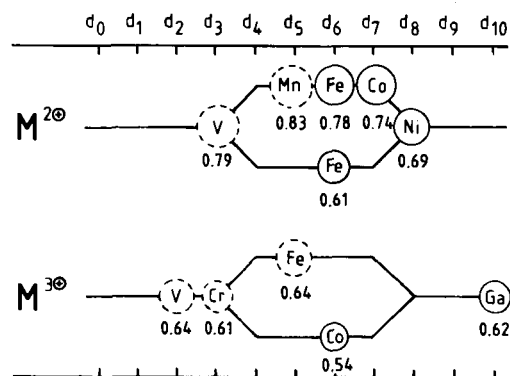


Abb. 4. Mechanismen der Austauschreaktion von koordinativ gebundenen Solvensmolekülen an oktaedrisch koordinierten Ionen (high- und low-spin) der 3d-Elemente, Ionenradien in Å; unterbrochene Kreise stehen für die Mechanismen A, I_a, durchgezogene für D, I_a [19].

2.1.2. Komplexbildungsreaktionen

Es fragt sich nun, ob Komplexbildungsreaktionen den gleichen Trend zeigen, wie er bei den Lösungsmittelaustauschreaktionen im vorigen Abschnitt diskutiert wurde. Dies wäre dann von Bedeutung für alle Reaktionen, an denen Substitutionen in der Ligandensphäre dieser Metallionen beteiligt sind. Bis vor einigen Jahren waren nur wenige Studien zur Druckabhängigkeit schneller Komplexbildungsreaktionen von 3d-Metallionen durchgeführt worden, und die für die Komplexbildung von Ni^{II} und Co^{II} bekannten Daten^[20] schienen mit denen für den Lösungsmittelaustausch (Tabelle 1) gut übereinzustimmen. Es war äußerst wichtig, ΔV^\ddagger für die Komplexbildung von Mn^{II} oder V^{II} zu messen, um zu sehen, ob ein Wechsel im Mechanismus ähnlich dem bei den Lösungsmittelaustauschreaktionen auftritt. Die ersten Daten stammen aus einer Hochdruck-Temperaturstudie der Komplexbildung

von Mn^{II} mit 2,2'-Bipyridin (bpy) und 2,2':6',2''-Terpyridin (terpy)^[21,22]. Die Ergebnisse (Tabelle 2) zeigen für die Aktivierungsvolumina der Komplexbildung die gleiche Tendenz wie für die des Lösungsmittelaustauschs und stützen so den vorgeschlagenen Mechanismuswechsel in der Reihe der 3d-Metallionen.

Tabelle 2. ΔV^\ddagger [cm³ mol⁻¹] für die Komplexbildung von 3d-Metallionen in wäßriger Lösung.

L \ M	V ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Lit.
NH ₃				4.8 ± 0.7	6.0 ± 0.3	[10]
pada [a]				7.2 ± 0.2	7.7 ± 0.3	[10]
bpy		-1.2 ± 0.2 [21]		4.3 ± 1.0	5.5 ± 0.3	[23] [b]
				7.5 ± 1.4	5.1 ± 0.4	[23] [c]
terpy		-3.4 ± 0.7 [22]	3.4 ± 0.6	4.5 ± 0.8	6.7 ± 0.2	[23] [b]
			3.7 ± 0.8	3.7 ± 1.3	4.5 ± 0.4	[23] [c]
SCN ⁻	-2.1 ± 0.8					[24]

[a] pada = 4-N,N-Dimethylaminobenzol-1-azo-2'-pyridin. [b] Experimentelle Bedingungen so, daß [L] > [M²⁺]. [c] Experimentelle Bedingungen so, daß [M²⁺] > [L].

In einem Falle war es möglich, ΔV^\ddagger für die Rückreaktion, die Aquisierung, zu messen; daraus wurde das Volumenprofil in Abbildung 5 konstruiert. Das aus den Aktivierungsvolumina für Hin- und Rückreaktion ermittelte Reaktionsvolumen stimmt mit dem direkt aus der Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten bestimmten gut überein. Der Übergangszustand ist deutlich kompakter als der Ausgangs- oder Endzustand, wie für eine assoziative Reaktion zu erwarten. Bis dahin war der klassische Eigen-Wilkins- oder I_a-Mechanismus niemals ernstlich in Frage gestellt worden. Die ΔV^\ddagger -Werte aber stützen stark einen I_a-Mechanismus für die frühen 3d-Elemente.

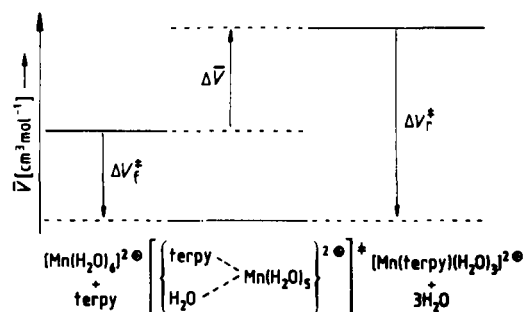
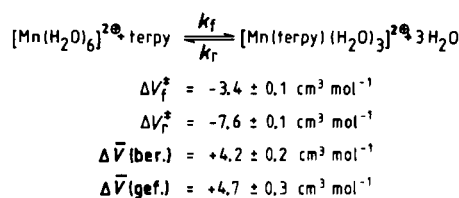
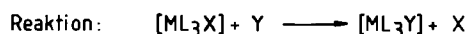


Abb. 5. Komplexierung von Mn^{II}, ein typisches Beispiel eines Volumenprofils.

2.1.3. Ligandensubstitutionsreaktionen an quadratisch-planaren Komplexen

Solche Reaktionen sind von allgemeinem Interesse für das katalytische und cytotatische Verhalten quadratisch-planarer Komplexe. Üblicherweise laufen Substitutionen

an Komplexen von Pd^{II} und Pt^{II} nach einem assoziativen Mechanismus über einen fünffach-koordinierten Übergangszustand ab. Dies gilt für die Solvolyse-Reaktion (k_1), die nachfolgende schnelle „anation“-Reaktion (Ersatz eines H₂O-Liganden durch einen anderen Liganden) und die direkte Substitution (k_2) (siehe Abb. 6). Es blieb die Frage,



Geschwindigkeitsgesetz: $k_{\text{obs}} = k_1 + k_2[Y]$

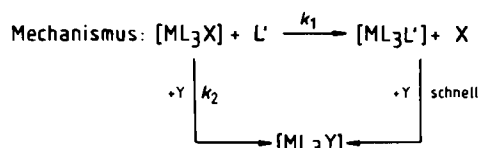
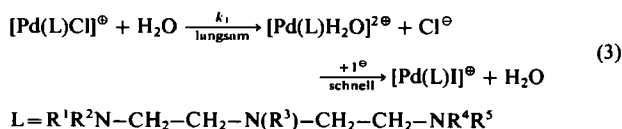


Abb. 6. Substitutionsreaktion an quadratisch-planaren Komplexen; diese Reaktionen sind gewöhnlich assoziativ (L' = Lösungsmittel).

ob eine Substitution an sterisch gehinderten, quadratisch-planaren Komplexen nach einem dissoziativen Mechanismus ablaufen könnte, da eine zunehmende sterische Abschirmung des Metallions den direkten Angriff eines eintretenden Liganden oder Lösungsmittelmoleküls verhindern sollte. Ein derartiger Mechanismuswechsel müßte an den ΔV^\ddagger -Werten zu erkennen sein. Wir haben durch Einführung von Methyl- und Ethylgruppen am Liganden Diethylentriamin (dien) in einer Serie von Pd^{II}-Komplexen sukzessive die sterische Hinderung erhöht und die Solvolyse-/„anation“-Reaktion dieser Komplexe bei 25 °C untersucht [Reaktion (3)]. Die Ergebnisse in Tabelle 3 zeigen sehr deutlich, daß sterische Hinderung allein keinen Wechsel im Mechanismus hervorrufen kann^[25], obwohl die

Geschwindigkeitskonstante der Solvolyse um bis zu fünf Zehnerpotenzen abnimmt. Dem entspricht ein Ansteigen von ΔH^\ddagger , während in den Werten von ΔS^\ddagger und ΔV^\ddagger kein Trend zu erkennen ist.



Das mittlere Aktivierungsvolumen ($-12 \pm 2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) liegt nahe dem maximalen Wert, der für einen assoziativen Eintritt eines Wassermoleküls erwartet wird. Dieser Wert, der in erster Linie der intrinsischen Komponente entsprechen dürfte, ist deutlich negativer, als die kürzlich für ähnliche Solvolysereaktionen mit NH₃ und Pyridin als austretenden Liganden berichteten (-3 bzw. $-4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)^[26] und auch als die für den Lösungsmittelaustausch an $[Pd(H_2O)_4]^{2\oplus}$ und $[Pt(H_2O)_4]^{2\oplus}$ gefundenen (-2.2 bzw. $-4.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)^[27,28]. Daraus folgt, daß die Werte in Tabelle 3 teilweise auf Solvatationsänderungen wegen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen mit den geladenen austretenden Liganden zurückzuführen sein sollten. Diese Solvatationsanteile zeigen sich auch in den in Tabelle 4 wiedergegebenen Daten der „anation“-Reaktion (4), bei der teilweise Ladungsneutralisierung während der assoziativen Reaktion zu einem positiveren ΔV^\ddagger -Wert führt^[6,29,30]. Weiterhin werden die Aktivierungsvolumina mit steigender Größe des eintretenden Liganden negativer.

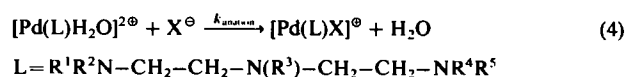


Tabelle 3. Kinetische Parameter der Reaktion (3) bei 25 °C [25].

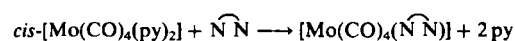
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	k_1 [s ⁻¹]	ΔH^\ddagger [kJ mol ⁻¹]	ΔS^\ddagger [J K ⁻¹ mol ⁻¹]	ΔV^\ddagger [cm ³ mol ⁻¹]
H	H	H	H	H	43.8 ± 0.5	43 ± 3	- 69 ± 12	- 10.0 ± 0.6
Me	H	Me	Me	H	25.0 ± 4.2	38 ± 4	- 87 ± 15	- 9.2 ± 0.6
Et	H	Et	Et	H	10.0 ± 0.1	41 ± 5	- 86 ± 18	- 10.8 ± 1.0
Me	Me	H	Me	Me	0.99 ± 0.02	49 ± 1	- 79 ± 3	- 13.4 ± 1.9
Et	Et	Et	H	H	0.77 ± 0.01	51 ± 1	- 76 ± 3	- 14.5 ± 1.2
Me	Me	Me	Me	Me	(2.76 ± 0.04) · 10 ⁻¹	50 ± 1	- 88 ± 3	- 10.9 ± 0.3
Et	Et	H	Et	Et	(2.1 ± 0.4) · 10 ⁻³	69 ± 2	- 67 ± 8	- 14.9 ± 0.2
Et	Et	Me	Et	Et	(6.8 ± 0.1) · 10 ⁻⁴	66 ± 7	- 84 ± 25	- 14.3 ± 0.6
Et	Et	Et	Et	Et	(6.7 ± 0.1) · 10 ⁻⁴	59 ± 3	- 106 ± 9	- 12.8 ± 0.8

Tabelle 4. Kinetische Parameter der Reaktion (4) bei 25 °C [6, 29, 30].

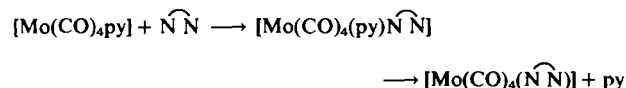
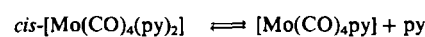
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	X	k_{anation} [L mol ⁻¹ s ⁻¹]	ΔH^\ddagger [kJ mol ⁻¹]	ΔS^\ddagger [J K ⁻¹ mol ⁻¹]	ΔV^\ddagger [cm ³ mol ⁻¹]
Me	Me	H	Me	Me	Cl	1908 ± 50	40 ± 2	- 49 ± 6	- 7.2 ± 0.02
					Br	3126 ± 120	39 ± 1	- 47 ± 5	- 7.6 ± 0.3
					I	8081 ± 890	34 ± 2	- 55 ± 6	- 9.3 ± 0.8
Et	Et	Et	H	H	Cl	1558 ± 7	44 ± 3	- 36 ± 10	- 2.7 ± 0.2
Me	Me	Me	Me	Me	Cl	629 ± 19	44 ± 2	- 42 ± 8	- 4.9 ± 0.4
					Br	1087 ± 20	40 ± 2	- 54 ± 7	- 7.3 ± 0.4
					I	4162 ± 140	33 ± 5	- 63 ± 17	- 9.9 ± 1.2
					N ₃	6678 ± 440	31 ± 2	- 66 ± 9	- 11.7 ± 1.2
					Cl	4.19 ± 0.06	56 ± 2	- 45 ± 5	- 3.0 ± 0.02
Et	Et	H	Et	Et	Cl	2.27 ± 0.01	70 ± 2	- 1 ± 5	- 7.7 ± 0.5

2.1.4. Ligandensubstitutionsreaktionen an oktaedrischen Komplexen

Eine Reihe von Reaktionen, die die Substitution von Liganden betreffen, die keine Solvensmoleküle sind, sollen in diesem Abschnitt vorgestellt werden. Solche Reaktionen treten hauptsächlich in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln auf; so ergibt sich z.B. für den Austausch von Phosphan in der vierfach-koordinierten Verbindung $[\text{Co}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_2]$ in CDCl_3 ein ΔV^\ddagger -Wert von $-12.1 \pm 0.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, der klar für einen assoziativen Mechanismus spricht^[31]. Umgekehrt beträgt ΔV^\ddagger für die Substitution von Acetat in $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ durch 2-Hydroxynaphthalin-1-azo-2'-pyridin in Essigsäure $+15.5 \pm 2.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, was auf einen dissoziativen Mechanismus hinweist^[32]. Zudem tritt hier eine Erhöhung der Gesamtladung auf, so daß $\Delta V^\ddagger_{\text{intr}}$ sogar noch positiver sein müßte. Eine neuere Studie^[33] über Substitutionsreaktionen des Typs



wobei $\widehat{\text{N}}\widehat{\text{N}}$ für bpy, 1,10-Phenanthrolin (phen) oder *N,N'*-Diphenyl-2,3-butandiimin (dab) steht, ergab ΔV^\ddagger -Werte von $+3.6$ bis $+4.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Diese Ergebnisse stimmen damit überein, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Abspaltung von Pyridin ist:



ΔS^\ddagger -Werte metallorganischer Reaktionen sind häufig nicht mit den vorgeschlagenen Reaktionsmechanismen in Einklang. (Daß ΔS^\ddagger -Werte oft nicht sehr zuverlässig sind, wird im letzten Abschnitt dieses Beitrags behandelt.) Positive Aktivierungsvolumina wurden in Systemen gefunden, bei denen andere kinetische Daten, wie ein negativer ΔS^\ddagger -Wert, auf einen assoziativen Mechanismus hinweisen. Die Substitution an $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{bte})]$ mit $\text{P}(\text{OEt})_3$ in 1,2-Dichlor-ethan (bte = Bis(*tert*-butylthio)ethylen (2,2,7,7-Tetramethyl-3,6-dithiooctan)) ist dafür ein typisches Beispiel: Das Aktivierungsvolumen von $+14.0 \pm 0.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ deutet klar auf eine dissoziative Reaktion hin und betont die Bedeutung dieses kinetischen Parameters. Ein ähnlicher Wert ($+14.7 \pm 0.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) wurde für den analogen 3,6-Dithiooctan-Komplex gefunden^[34]. In einer neuen Untersuchung^[35] wurde ΔV^\ddagger für die geschwindigkeitsbestimmende CO-Abspaltung der folgenden Reaktion zu $+20.6 \pm 0.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bestimmt.

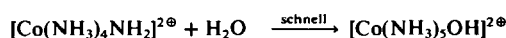
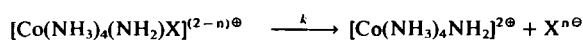
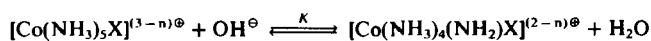


Dies ist in der Tat ein erstaunliches, zu weiteren Studien anregendes Ergebnis.

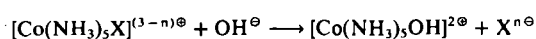
2.1.5. Basenkatalysierte Hydrolysereaktionen

Aktivierungsvolumina und Volumenprofile geben nicht nur bei relativ einfachen chemischen Systemen wie den in

den vorausgegangenen Abschnitten diskutierten Einblicke in mechanistische Details, sondern auch bei wesentlich komplizierteren Prozessen wie der alkalischen Hydrolyse, an der mehrere Spezies beteiligt sind. Bei Co^{III} -Ammin-Komplexen verkürzt die Basenkatalyse die Reaktionsdauer für die Aquatisierung von Stunden auf Millisekunden. Für solche Reaktionen wird allgemein der folgende $\text{S}_{\text{N}}1\text{cB}$ -Mechanismus angenommen:



Nettoreaktion:



Nach der Bildung der konjugierten Base wird im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt $\text{X}^{n\ominus}$ abgespalten, und es entsteht die fünffach-koordinierte Zwischenstufe $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{NH}_2]^{2\oplus}$, die schnell mit dem Lösungsmittel zum Hydrolyse-Produkt reagiert. Das für diese Reaktion erwartete Volumenprofil ist in Abbildung 7 dargestellt.

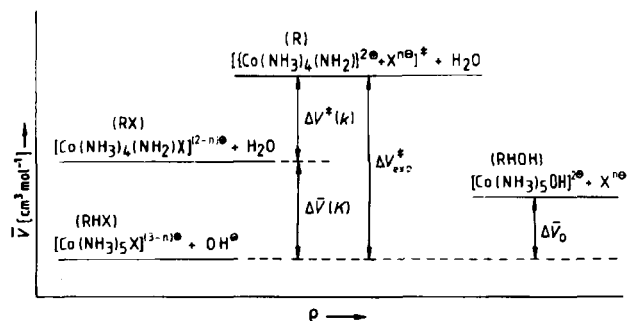


Abb. 7. Volumenprofil für die Hydrolyse von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{(3-n)\oplus}$ in alkalischem Medium entsprechend einem $\text{S}_{\text{N}}1\text{cB}$ -Mechanismus.

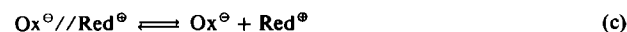
Solvationseffekte sollten den Wert von $\Delta V^\ddagger_{\text{exp}}$ (zusammengesetzt aus $\Delta \bar{V}(K)$ und $\Delta V^\ddagger(k)$, da $k_{\text{obs}} = kK[\text{OH}^\ominus]$) und $\Delta \bar{V}_0$ (die gesamte Volumenänderung) signifikant beeinflussen, da nicht zu vernachlässigende Ladungsänderungen auftreten, wenn der austretende Ligand $\text{X}^{n\ominus}$ geladen ist. Dies wurde tatsächlich gefunden^[36], und typische $\Delta V^\ddagger_{\text{exp}}$ -Werte [$\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$] bei 25°C sind ($\text{X}^{n\ominus}$): 40.2 ± 0.5 (Me_2SO), 31.0 ± 0.8 (NO_3^\ominus), 33.6 ± 1.0 (I^\ominus), 32.5 ± 1.4 (Br^\ominus), 33.0 ± 1.4 (Cl^\ominus), 26.4 ± 1.0 (F^\ominus) und 22.2 ± 0.7 ($\text{SO}_4^{2\ominus}$). Die Abnahme der $\Delta V^\ddagger_{\text{exp}}$ -Werte in dieser Reihe wird den unterschiedlichen Ladungsänderungen zugeschrieben. Ein ähnlicher Trend wird bei den Werten für $\Delta \bar{V}_0$ beobachtet^[36]. Damit wird nicht nur der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus gestützt, sondern es sind auch andere interessante Informationen abzulesen: So ist es zum ersten Mal möglich, das partielle molare Volumen der fünffach-koordinierten Zwischenstufe zu berechnen, wenn man annimmt, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Grenzfall des dissoziativen Mechanismus einen späten (produktähnlichen) Übergangszustand hat. Dieses Volumen sollte unabhängig von $\text{X}^{n\ominus}$ sein. Man erhält als Mittelwert $71 \pm 4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, was den $68 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ für die

sechsfach-koordinierte Verbindung $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{2+}$ bemerkenswert nahe kommt. Auch der Wert $(\Delta V_{\text{exp}}^+ - \Delta \bar{V}_0)$ sollte unabhängig von X^{n+} sein, da hier nur die Reaktion von Wasser mit $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{NH}_2]^{2+}$ zu $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{2+}$ eingeht. Es wurde eine tatsächlich konstante Volumendifferenz mit einem Mittelwert von $20 \pm 2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ gefunden^[36]. Dies entspricht im wesentlichen dem Molvolumen von Wasser ($18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$), was zeigt, daß das Wassermolekül während des letzten Reaktionsschritts von der fünffach-koordinierten Zwischenstufe vollständig „aufgesogen“ wird. Dies deckt sich auch mit der Ähnlichkeit der partiellen molaren Volumina von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{NH}_2]^{2+}$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{2+}$. Neueste Arbeiten^[37] haben ähnliche Tendenzen auch bei größeren fünffach-koordinierten Spezies mit substituierten Aminliganden gezeigt.

2.2. Elektronentransfer-Reaktionen

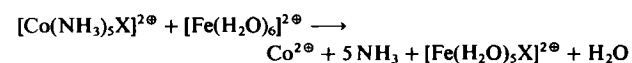
Mechanistische Untersuchungen zu Elektronentransfer-Reaktionen von Koordinationsverbindungen waren im letzten Jahrzehnt sehr beliebt, und der dabei gemachte Fortschritt sowie die Bedeutung dieser Arbeiten wurden kürzlich durch die Verleihung des Nobel-Preises an *Henry Taube* unterstrichen. Und doch sind die Zuordnungen von „inner-sphere“- und „outer-sphere“-Mechanismen nicht eindeutig. Sie unterscheiden sich nur in der Zwischenstufe $\text{Ox}^{\bullet}/\text{Red}$ [Gl. (a)] des Redoxprozesses: Bei einer Reaktion in der äußeren Sphäre kann sie entweder ein Ionenpaar oder ein Begegnungskomplex sein, bei einer in der inneren Sphäre ist sie eine verbrückte Zwischenstufe. Der Elektronenübertragung [Gl. (b)] folgt dann die Dissoziation des Nachfolgekomplexes [Gl. (c)]. In vielen Systemen ist die Reaktion (b) geschwindigkeitsbestimmend, und in Gegenwart eines Überschusses an Reduktionsmittel gilt

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{ET}} K[\text{Red}] / (1 + K[\text{Red}]).$$



Die Interpretation der kinetischen Parameter wird dadurch erschwert, daß K oft sehr klein ist und damit $k_{\text{obs}} = k_{\text{ET}} K[\text{Red}]$, woraus sich die beobachtete Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung ($k_{\text{ET}} K$) als zusammengesetzte Größe ergibt. Trotzdem sollten Bindungsbildung und/oder Bindungsbruch im „inner-sphere“-Mechanismus eindeutig im Aktivierungsvolumen zum Ausdruck kommen.

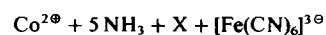
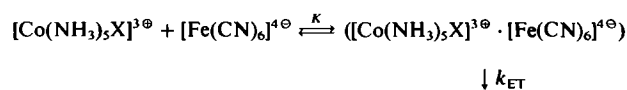
Halpern et al.^[38] untersuchten die Druckabhängigkeit einiger typischer „inner-sphere“-Elektronenübertragungs-Reaktionen des Typs



Sie bestimmten ΔV^+ -Werte von 11 ($X = \text{F}$), 8 (Cl , Br) und $14 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (N_3), die signifikante Anteile an ΔV_{soln}^+ enthalten sollten. In der Tat wurden in Me_2SO folgende Werte gefunden: 10.3 ± 0.4 (F), 3.8 ± 0.7 (Cl), 0.0 ± 0.4

(Br) und $6.5 \pm 0.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (N_3)^[39,40]. Später untersuchte *Stranks*^[41] den Einfluß des Drucks auf einige typische „outer-sphere“-Elektronenübertragungs-Reaktionen und fand große negative Werte für ΔV^+ . Er entwickelte eine theoretische Behandlung, die auf den Theorien von *Marcus* und *Hush* basierte, und zeigte, daß ΔV^+ sich aus Beiträgen von Coulomb-Wechselwirkungen, Umordnungen der Lösungsmittelmoleküle und internen Metall-Ligand-Umordnungen sowie einer Debye-Hückel-Komponente berechnen läßt. Beispiele sind $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}/[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ ($\text{en} = \text{Ethylendiamin}$) mit $\Delta V_{\text{exp}}^+ = -19.8 \pm 1.5$ und $\Delta V_{\text{theor}}^+ = -18.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ sowie $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}/[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ mit $\Delta V_{\text{exp}}^+ = -12.2 \pm 1.5$ und $\Delta V_{\text{theor}}^+ = -14.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Im Gegensatz dazu sind die ΔV^+ -Werte für die „inner-sphere“-Elektronenübertragung zwischen $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ und $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ($-0.4 \pm 0.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)^[41] und zwischen $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ und $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ($4.2 \pm 1.1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)^[41] wesentlich positiver als die für eine „outer-sphere“-Elektronenübertragung vorhergesagten Werte von -11.4 bzw. $-11.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Diese Differenz wird der Freisetzung eines Lösungsmittelmoleküls während der Bildung der Hydroxy-verbrückten „inner-sphere“-Zwischenstufe zugeschrieben. In diesen Trend fügen sich auch die oben angegebenen Daten für die Reduktion von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ mit $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ bzw. $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{SO})_6]^{2+}$ ein^[38-40].

1983 wies *Wherland* darauf hin, daß *Stranks* ein falsches Vorzeichen für die Debye-Hückel-Komponente verwendet hat und daß daher die gute Übereinstimmung zwischen vorhergesagten und experimentell beobachteten Aktivierungsvolumina nur scheinbar ist. Vor kurzem untersuchten wir die „outer-sphere“-Elektronenübertragung zwischen $[\text{Co}(\text{terpy})_2]^{2+}$ und $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{3+}$ in mehreren Lösungsmitteln und fanden für die Reaktion in Wasser einen ΔV^+ -Wert von $-9.4 \pm 0.9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ^[43]. Dieser Betrag stimmt mit dem auf der Basis von *Wherlands* Abhandlung^[42] vorhergesagten Wert von $-7.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ gut überein. Auch die Druckabhängigkeit von „outer-sphere“-Elektronentransfer-Reaktionen, bei denen die Bildung von Ionenpaaren wichtig ist, wurde untersucht^[44,45]. In diesem Fall lassen sich K und k_{ET} separat bestimmen.



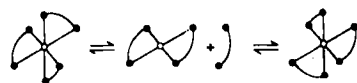
Die Druckabhängigkeit von k_{ET} führt zu großen positiven Aktivierungsvolumina (26.5 ± 2.4 (H_2O), 29.8 ± 1.4 (py), $34.4 \pm 1.1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (Me_2SO)), die, wie Betrachtungen der partiellen Molvolumina zeigten^[45], auf eine große Volumenzunahme beim Übergang vom Ionenpaar vor (Precursor) zum Ionenpaar nach der Redoxreaktion (Successor) zurückzuführen sind ($65 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ für $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{3+} \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$). Dies bedeutet, daß der Übergangszustand für die Elektronenübertragung näherungsweise zwischen den beiden Ionenpaaren liegen sollte und daß die Umgebung der Metallzentren eine Geometrie hat, die genau zwischen denen der be-

teiligten Oxidationsstufen liegt. Dieses vereinfachte Bild zeigt die Anpassung der molekularen Dimensionen an den Elektronenübertragungsschritt, der dem Franck-Condon-Prinzip genügen muß.

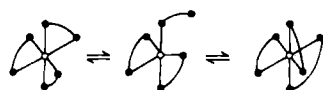
2.3. Andere thermische Reaktionen

Auch das Verständnis von Racemisierungen, geometrischen und Bindungsisomerisierungen von Koordinationsverbindungen wurde durch Ergebnisse hochdruck-kinetischer Untersuchungen verbessert. Mehrere Mechanismen wurden für die Racemisierung von oktaedrischen Komplexen vorgeschlagen; sie sind in Abbildung 8 schematisch dargestellt. Obwohl in vielen Fällen nicht zwischen allen Mechanismen unterschieden werden kann, zeigen einige Racemisierungen eine sehr deutliche Druckabhängigkeit. So beträgt ΔV^\ddagger für die Racemisierung von $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ $15.6 \pm 0.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, verglichen mit einem Wert von $-12.3 \pm 0.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ für die Racemisierung von $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{phen})]^{2-}$. Der erstgenannte Wert deutet auf einen dissoziativen Mechanismus hin (Abb. 8 oben), der zweite auf eine Isomerisierung durch Spaltung/Knüpfung einer Oxalat-Metall-Bindung (Abb. 8 Mitte). Der große negative ΔV^\ddagger -Wert resultiert hauptsächlich aus einer Zunahme der „Elektrostriktion“ während der Ringöffnung. Ein ähnlicher Schluß wurde aus dem ΔV^\ddagger -Wert von $-16.6 \pm 0.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ für die geometrische Isomerisierung von $\text{trans-}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^\ominus$ gezogen^[47]. Dagegen stützt ein ΔV^\ddagger -Wert von $14.3 \pm 0.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ für die trans/cis -Isomerisierung von $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ einen dissoziativen Mechanismus (Abspaltung eines Wassermoleküls, Bildung einer fünffach koordinierten Zwischenstufe)^[48]. Ein ähnliches Ergebnis wurde für die trans/cis -Isomerisierung von $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ berichtet^[49]; hier wird für die Abspaltung eines Aqua-Liganden ein I_d -Mechanismus vermutet, da ΔV^\ddagger zwischen 5.6 und $7.9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ liegt.

Bindungsisomerisierungen sind üblicherweise konzentriert ablaufende, intramolekulare Prozesse und zeigen daher nur eine geringe Druckabhängigkeit und kleine Aktivierungsvolumina^[1, 17]. Dies ist verständlich, da für diese Reaktionen, z. B. $\text{M-ONO} \rightarrow \text{M-NO}_2$, $\text{M-OSO}_2 \rightarrow \text{M-SO}_3$, $\text{M-SCN} \rightarrow \text{M-NCS}$, ein Übergangszustand



Dissoziation/Assoziation



Ringöffnung/Ringschluß



Twisting

Abb. 8. Schematische Darstellung unterschiedlicher Racemisierungsmechanismen für oktaedrische Komplexe.

wahrscheinlich ist, in dem beide Koordinationsstellen des Liganden schwach an das Metallzentrum gebunden sind. Dagegen haben die basenkatalysierten Isomerisierungsreaktionen von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{2+}$ sowie cis- und $\text{trans-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{ONO})_2]^\ominus$ große positive Aktivierungsvolumina^[50, 51], was auf einen $\text{S}_{\text{N}}1\text{CB}$ -Mechanismus hindeutet (siehe Abschnitt 2.1.5).

Additions- oder Eliminierungsreaktionen sollten hauptsächlich intrinsische Aktivierungsvolumina V_{intr}^\ddagger zeigen. So ist die CO_2 -Aufnahme durch Komplexe des Typs $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Co}^{\text{III}}, \text{Rh}^{\text{III}}, \text{Ir}^{\text{III}}$) zum entsprechenden Carbonato-Komplex durch negative Aktivierungsvolumina charakterisiert^[52]. Dies gilt auch für die Reaktion von $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{phen})]^\ominus$ bzw. $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{phen})\text{I}]$ ($\text{cod} = 1,5$ -Cyclooctadien) mit Sauerstoff unter Bildung von $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{phen})\text{O}_2]^\ominus$: Aktivierungsvolumen -31 ± 1.7 bzw. $-44.4 \pm 1.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ^[53]. Der größere negative Wert für die Reaktion von $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{phen})\text{I}]$ ist auf die Ladungsänderung durch das Freiwerden von I^\ominus zurückzuführen. Diese großen negativen Aktivierungsvolumina zeigen die Bedeutung der Bindungsbildung in solchen Additionsreaktionen und die des Drucks als Katalysator. Dagegen haben alle Decarboxylierungsreaktionen von Komplexen des Typs $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{OCO}_2\text{H}]^{2+}$, wie zu erwarten, positive Aktivierungsvolumina^[52]. Ein typisches Volumenprofil für eine derartige CO_2 -Aufnahme und -Eliminierung [Reaktion (5)] zeigt Abbildung 9; in Abbildung 10 ist der entsprechende Übergangszustand für die CO_2 -Aufnahme schematisch dargestellt. Diese Ergebnisse stimmen gut mit dem Volumenprofil überein, das für die Reaktion von CO_2 mit Wasser und die Dehydratisierung von Kohlensäure angegeben wird^[54].

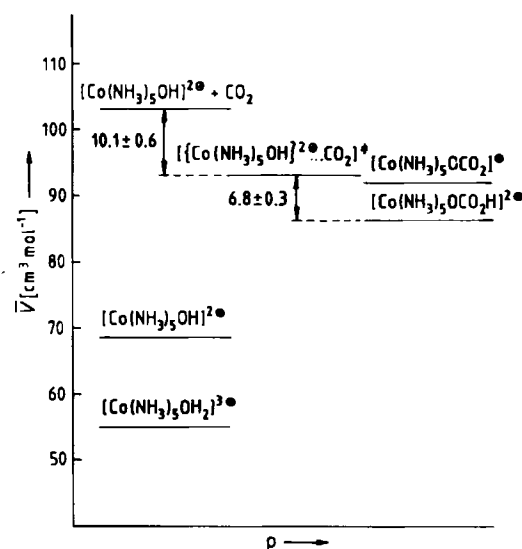
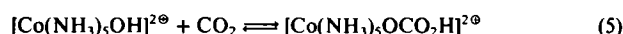


Abb. 9. Volumenprofil für die Reaktion (5).

Aufgrund von Ergebnissen bei organischen Verbindungen^[55–57] sind für homolytische und heterolytische Zersetzungsreaktionen von Koordinationsverbindungen charakteristische Druckabhängigkeiten zu erwarten. An zwei Organochrom(III)-Komplexen des Typs $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{R}]^{2+}$ ($\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}, \text{CH}(\text{CH}_3)_2$) wurde diese Reaktion unter-

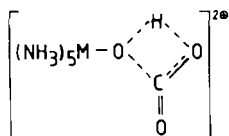


Abb. 10. Angenommener Übergangszustand der CO₂-Aufnahme und -Abspaltung [Reaktion (5)].

sucht^[58]. Die heterolytische Zersetzung hat ein Aktivierungsvolumen von 0.3 ± 0.2 bzw. -0.2 ± 0.2 cm³ mol⁻¹. Diese kleinen Werte deuten auf einen Übergangszustand (I in Abb. 11) hin, bei dem weder Ladungsverteilung noch Bindungslängen gegenüber den Edukten stark verändert sind. Im Gegensatz dazu beträgt das Aktivierungsvolumen für die homolytische Reaktion unter Bildung von [Cr(H₂O)₆]²⁺ und R[•] 15.1 ± 1.6 bzw. 26 ± 2 cm³ mol⁻¹. Diese großen positiven Effekte werden einer ausgeprägten Desolvatation, d. h. einem Aufbrechen des Lösungsmittelkäfigs, bei der Abspaltung des organischen Radikals vom Cr²⁺-Ion im Übergangszustand (II in Abb. 11) zugeschrieben^[55]. Derartige mechanistische Details konnten mit konventionellen kinetischen Methoden nicht erhalten werden.

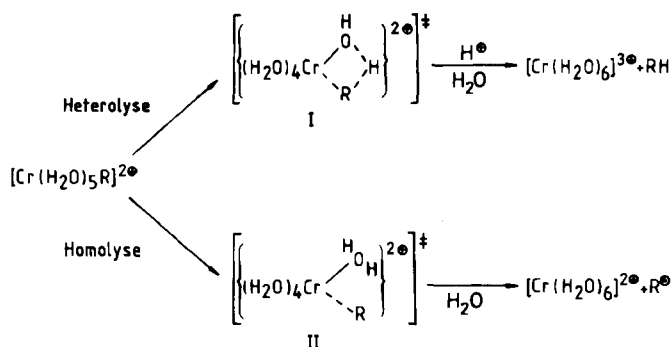
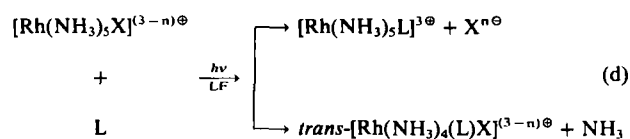


Abb. 11. Heterolytische und homolytische Spaltungsreaktionen von Organochrom(III)-Komplexen.

2.4. Photochemische Reaktionen

Die in den vorangegangenen Abschnitten diskutierten Beispiele haben gezeigt, wie aus der Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten Einblick in die Reaktionsdynamik gewonnen werden kann. Bei photochemischen Reaktionen von Koordinationsverbindungen geht es um die Chemie angeregter Zustände. Eine mögliche Druckabhängigkeit des photochemischen Reaktionsschrittes kann vielleicht bei der Aufklärung der noch wenig bekannten molekularen Dynamik photochemischer Umsetzungen helfen. Die Interpretation solcher Daten wird schwieriger sein als die von Daten für thermische Grundzustandsreaktionen^[56]. Dennoch sind die bisherigen Ergebnisse bei Photosolvolysereaktionen einer Reihe von Ammin-Rhodium(III)-Komplexen plausibel zu erklären.

Die untersuchten Photosolvolysereaktionen laufen alle nach folgendem Schema ab^[16, 60–62]:



LF = Ligandenfeld-Anregung

Frühere Untersuchungen von Ford et al.^[16] zeigten, daß der energieärmste angeregte Zustand ein Ligandenfeld-Triplettzustand ist, von dem aus die primäre Photoreaktion (k_p) sowie die strahlungslose (k_n) und die unter Strahlungsemission ablaufende Desaktivierung (k_r) stattfinden. Da $k_r \ll (k_p + k_n)$, ergibt sich die Quantenausbeute Φ zu

$$\Phi = k_p / (k_p + k_n) = k_p \tau.$$

Daraus folgt, daß sowohl Φ als auch die Lebensdauer τ des angeregten Zustands bei verschiedenen Drücken gemessen werden müssen, um k_p als Funktion des Drucks zu erhalten. Ein typisches Beispiel für die Druckabhängigkeit von Φ ist in Abbildung 12 gegeben, das für die beiden Solvolysereaktionen deutlich unterschiedliche Abhängigkeiten zeigt.

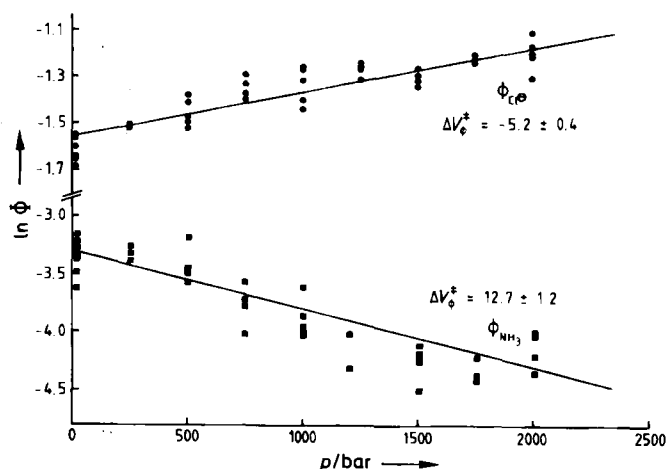


Abb. 12. Druckabhängigkeit der Reaktion (d); X = Cl, L = H₂O.

Mit Pulsasertechniken wurde die Druckabhängigkeit von τ^{-1} gemessen^[16, 62]; die entsprechenden Aktivierungsvolumina sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Immer gehört zur Solvolyse von NH₃ ein positiver ΔV_n^\ddagger -Wert, was den dissoziativen Charakter der Ligandensubstitution unterstreicht. Die negativen ΔV_p^\ddagger -Werte für die Solvolyse unter Freisetzung von Xⁿ⁺ werden der „Elektrostriktion“ zugeschrieben. Entsprechend findet man positivere Werte für die Solvolyse von trans-[Rh(NH₃)₄Cl₂]⁺ (Freisetzung von Cl[−]), da hier eine deutlich geringere „Elektrostriktion“ zu erwarten ist. Diese Daten können auch über die Berechnung von ΔV_n^\ddagger , dem Aktivierungsvolumen für die strahlungslose Desaktivierung, zur Aufklärung dieser Desaktivierung beitragen^[16, 62]. Solche Untersuchungen geben jedoch nicht nur Auskunft über die Dynamik von Reaktionen angeregter Moleküle^[59], sondern eignen sich auch zum Studium der „charge-transfer“-Photochemie, wie durch eine Reihe von Untersuchungen in unserem Laboratorium gezeigt wurde^[63–65]. Die Konstruktion von Volumenprofilen aber ist durch das Fehlen von Daten über die partiellen Molvolumina von Ligandenfeld- oder „charge-transfer“-angeregten Zuständen erschwert^[59].

3. Abschließende Bemerkungen

Wir haben in diesem Beitrag beschrieben, wie mit Hochdruck-Techniken thermische und photochemische Reak-

Tabelle 5. Aktivierungsvolumina aus photochemischen und photophysikalischen Messungen für die Photosolvolyse von Rhodium(III)ammin-Komplexen bei 25°C, FMA = Formamid.

Solvens	Komplex	Produkt der Photosolvolyse	ΔV^\ddagger	$\Delta V^\ddagger_{\text{r-}}$	$\Delta V^\ddagger_{\text{r+}} [a]$	$\Delta V^\ddagger_{\text{n}} [b]$	Lit.
H ₂ O	[Rh(NH ₃) ₅ Cl] ²⁺	[Rh(NH ₃) ₅ H ₂ O] ³⁺	- 5.2 ± 0.4	(- 3.4) [c]	- 8.6 ± 1.6	(- 2.6) [c]	[16]
		<i>trans</i> -[Rh(NH ₃) ₄ (H ₂ O)Cl] ²⁺	+ 12.7 ± 1.2		+ 9.3 ± 1.9		
D ₂ O	[Rh(ND ₃) ₅ Cl] ²⁺	[Rh(ND ₃) ₅ D ₂ O] ³⁺	- 4.2 ± 0.5	- 3.5 ± 1.1	- 7.7 ± 1.6	- 2.6 ± 1.0	[16]
		<i>trans</i> -[Rh(ND ₃) ₄ (D ₂ O)Cl] ²⁺	+ 9.5 ± 1.6		+ 6.0 ± 2.2		
H ₂ O	[Rh(NH ₃) ₅ Br] ²⁺	[Rh(NH ₃) ₅ H ₂ O] ³⁺	- 10.3 ± 1.2	(+ 3.5) [c]	- 6.8 ± 1.6	(+ 2.5) [c]	[16]
		<i>trans</i> -[Rh(NH ₃) ₄ (H ₂ O)Br] ²⁺	+ 4.6 ± 0.6		+ 8.1 ± 1.2		
D ₂ O	[Rh(ND ₃) ₅ Br] ²⁺	[Rh(ND ₃) ₅ D ₂ O] ³⁺	- 9.4 ± 1.5	+ 4.1 ± 0.6	- 5.3 ± 1.8	+ 2.5 ± 1.2	[16]
		<i>trans</i> -[Rh(ND ₃) ₄ (D ₂ O)Br] ²⁺	+ 3.4 ± 0.5		+ 7.5 ± 1.1		
H ₂ O	<i>trans</i> -[Rh(NH ₃) ₄ Cl] ²⁺	<i>trans</i> -[Rh(NH ₃) ₄ (H ₂ O)Cl] ²⁺	+ 2.5 ± 0.5	[d]	+ 2.8 ± 0.6	≈ 0 [c]	[60]
H ₂ O	<i>trans</i> -[Rh(NH ₃) ₄ Br] ²⁺	<i>trans</i> -[Rh(NH ₃) ₄ (H ₂ O)Br] ²⁺	+ 3.4 ± 0.7	[d]	+ 2.9 ± 0.7	≈ 0 [c]	[60]
H ₂ O	[Rh(NH ₃) ₅ I] ³⁺	[Rh(NH ₃) ₅ H ₂ O] ³⁺	+ 3.7 ± 0.5	[d]	+ 3.9 ± 0.5	≈ 0 [c]	[61]
H ₂ O	[Rh(NH ₃) ₅ I] ²⁺	<i>trans</i> -[Rh(NH ₃) ₄ (H ₂ O)I] ²⁺	+ 0.3 ± 0.1	[d]	+ 1.4 ± 0.9	≈ 0 [c]	[61]
H ₂ O	[Rh(NH ₃) ₅ SO ₄] ²⁺	[Rh(NH ₃) ₅ H ₂ O] ³⁺	- 2.7 ± 0.4	[d]	- 3.9 ± 0.6	≈ 0 [c]	[61]
FMA	[Rh(NH ₃) ₅ Cl] ²⁺	[Rh(NH ₃) ₅ FMA] ³⁺	- 4.6 ± 0.7	- 0.3 ± 0.4	- 4.9 ± 1.1	+ 0.2 ± 0.5	[62]
		<i>trans</i> -[Rh(NH ₃) ₄ (FMA)Cl] ²⁺	+ 4.2 ± 0.9		+ 3.9 ± 1.3		
DMF	[Rh(NH ₃) ₅ Cl] ²⁺	<i>trans</i> -[Rh(NH ₃) ₄ (DMF)Cl] ²⁺	+ 6.3 ± 0.9	+ 1.3 ± 0.2	+ 7.6 ± 1.1	+ 0.7 ± 0.3	[62]
Me ₂ SO	[Rh(NH ₃) ₅ Cl] ²⁺	[Rh(NH ₃) ₅ Me ₂ SO] ³⁺	- 7.8 ± 1.8	- 1 ± 1	- 8.9 ± 2.7	- 1 ± 1	[62]
		<i>trans</i> -[Rh(NH ₃) ₄ (Me ₂ SO)Cl] ²⁺	+ 4.4 ± 0.9		+ 3.3 ± 1.8		

[a] $\Delta V^\ddagger_{\text{r+}} = \Delta V^\ddagger_{\text{r-}} + \Delta V^\ddagger_{\text{n}}$; [b] $\Delta V^\ddagger_{\text{n}} = \Delta V^\ddagger_{\text{r-}} - \frac{\Phi_1 \Delta V^\ddagger_{\text{r-}} + \Phi_2 \Delta V^\ddagger_{\text{r+}}}{1 - \Phi_1 - \Phi_2}$; [c] Geschätzt; [d] Nicht gemessen.

tionen von Koordinationsverbindungen untersucht werden können^[66]. Die Ergebnisse helfen bei der Beantwortung mechanistischer Fragen, da sie Informationen über die Größe (das Volumen) der im Übergangszustand vorliegenden Spezies geben; die ΔV^\ddagger -Werte ermöglichen die bildhafte Darstellung einer chemischen Reaktion auf der Basis von Volumina und unterstützen so die mechanistische Interpretation; größere Solvatationsbeiträge zu ΔV^\ddagger können die Interpretation erschweren, doch helfen dann Messungen in anderen Lösungsmitteln oder mit unterschiedlich geladenen Spezies.

Es wurde gelegentlich auf die offensichtliche Korrelation zwischen ΔV^\ddagger - und ΔS^\ddagger -Werten hingewiesen^[1,67-69], obwohl keine thermodynamische Funktion diese Parameter direkt miteinander verbindet. Es wäre irreführend, solch eine Korrelation allgemein zu verwenden, da viele Ausnahmen bekannt sind; oft haben ΔV^\ddagger und ΔS^\ddagger sogar entgegengesetzte Vorzeichen. Es sei daran erinnert, daß ΔS^\ddagger üblicherweise mit einem großen Fehler behaftet ist, da es durch Extrapolation der experimentellen Daten auf $1/T=0$ bestimmt wird. Dagegen kann ΔV^\ddagger meistens sehr genau bestimmt werden, da es aus der Steigung der Auftragung von $\ln k$ gegen p resultiert.

Zur Zeit interessieren wir uns für die Dynamik von thermischen und photochemischen Reaktionen metallorganischer Spezies, ein Bereich, in dem es noch viele mechanistische Unsicherheiten gibt. Von Vorteil ist hier die niedrige Oxidationsstufe des Metallions, so daß in den meisten Fällen die Solvatation ΔV^\ddagger nur wenig beeinflussen dürfte. Die in diesem Beitrag beschriebene Methode sollte auch eine Unterscheidung der verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten von Metallclustern in Lösung ermöglichen.

Wie wirken sich nun die Ergebnisse solcher Studien in der Praxis aus? Ein besseres Verständnis des genauen Mechanismus einer chemischen Reaktion hilft bei der Entwicklung modifizierter Systeme mit speziellen Eigenschaften, z. B. für Katalysezyklen oder in der Synthese, wenn das Arbeiten unter Druck ein bestimmtes Reaktionsprodukt begünstigt (siehe z. B. Abb. 12) oder die benötigte Reaktionszeit herabsetzt; besonders in der präparativen Or-

ganischen Chemie gibt es dafür zahlreiche Beispiele. Darüber hinaus können diese Untersuchungen zum Verständnis der biochemischen und ökologischen Prozessen zugrundeliegenden Mechanismen beitragen.

Der Autor bedankt sich für die großzügige finanzielle Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, den Fonds der Chemischen Industrie und die Scientific Affairs Division der NATO. Er würdigt aufrichtig die sehr gute Zusammenarbeit mit Mitarbeitern, post-Doktoranden und Gastwissenschaftlern in den letzten Jahren; ihre Namen sind in den aus dieser Arbeitsgruppe zitierten Veröffentlichungen genannt. Dieser Aufsatz ist Herrn Prof. Dr. Hartwig Kelm gewidmet, in Anerkennung seiner Pionierarbeiten auf diesem Gebiet sowie seines fortwährenden Interesses und seiner Unterstützung in den letzten sechs Jahren, in denen er der Universität als Präsident diente.

Eingegangen am 18. November 1985,
veränderte Fassung am 27. Januar 1986 [A 585]
Übersetzt von Dipl.-Chem. Stefan Wieland, Hanau

- [1] D. A. Palmer, H. Kelm, *Coord. Chem. Rev.* 36 (1981) 89.
- [2] S. Balt, W. E. Renkema, H. Ronde, *Inorg. Chim. Acta* 86 (1984) 87.
- [3] T. Asano, T. Okada, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 238.
- [4] W. J. le Noble, H. Kelm, *Angew. Chem.* 92 (1980) 887; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 841.
- [5] K. Heremans, *Rev. Sci. Instrum.* 51 (1980) 806.
- [6] R. van Eldik, D. A. Palmer, R. Schmidt, H. Kelm, *Inorg. Chim. Acta* 50 (1981) 131.
- [7] S. Funahashi, K. Ishihara, M. Tanaka, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 51.
- [8] K. Ishihara, S. Funahashi, M. Tanaka, *Rev. Sci. Instrum.* 53 (1982) 1231.
- [9] Y. Ducommun, P. J. Nichols, L. Helm, L. I. Elding, A. E. Merbach, *J. Phys. (Oxford Fr.)* 45 C8 (1984) 221.
- [10] E. F. Caldin, M. W. Grant, B. B. Hasinoff, P. A. Tregloan, *J. Phys. E* 6 (1973) 349.
- [11] A. Jost, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 78 (1974) 300.
- [12] R. Doss, R. van Eldik, H. Kelm, *Rev. Sci. Instrum.* 53 (1982) 1592.
- [13] H. Vanni, W. L. Earl, A. E. Merbach, *J. Magn. Reson.* 29 (1978) 11.
- [14] J. Jonas, D. L. Hasha, W. J. Lamb, G. A. Hoffman, T. Eguchi, *J. Magn. Reson.* 42 (1981) 169.
- [15] A. D. Kirk, G. B. Porter, *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 2998.
- [16] W. Weber, R. van Eldik, H. Kelm, J. DiBenedetto, Y. Ducommun, H. Offen, P. C. Ford, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 623, zit. Lit.
- [17] R. van Eldik in M. Twigg (Hrsg.): *Mechanisms of Inorganic and Organometallic Reactions*, Vol. 3, Plenum, New York 1985, S. 399.

- [18] T. W. Swaddle in D. B. Rorabacher, J. F. Endicott (Hrsg.): *Mechanistic Aspects of Inorganic Reactions (ACS Symp. Ser. 198)* 1982, S. 39.
- [19] A. E. Merbach, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 1479.
- [20] E. F. Caldin, M. W. Grant, B. B. Hasinoff, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 68 (1972) 2247.
- [21] R. Doss, R. van Eldik, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 4108.
- [22] R. Mohr, L. A. Mietta, Y. Ducommun, R. van Eldik, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 757.
- [23] R. Mohr, R. van Eldik, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 3396.
- [24] P. J. Nichols, Y. Ducommun, A. E. Merbach, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 3993.
- [25] E. L. J. Breet, R. van Eldik, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 1865.
- [26] M. Kotowski, R. van Eldik, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [27] L. Helm, L. I. Elding, A. E. Merbach, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 1453.
- [28] L. Helm, L. I. Elding, A. E. Merbach, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 1719.
- [29] D. A. Palmer, R. Schmidt, R. van Eldik, H. Kelm, *Inorg. Chim. Acta* 29 (1978) 261.
- [30] E. L. J. Breet, R. van Eldik, H. Kelm, *Polyhedron* 2 (1983) 1181.
- [31] F. K. Meyer, W. L. Earl, A. E. Merbach, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 888.
- [32] A. Hoiki, S. Funahashi, M. Tanaka, *Inorg. Chim. Acta* 76 (1983) L151.
- [33] H.-T. Macholdt, R. van Eldik, *Transition Met. Chem. (Weinheim Ger.)* 10 (1985) 323.
- [34] H.-T. Macholdt, R. van Eldik, G. R. Dobson, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [35] G. Schmidt, H. Elias, R. van Eldik, unveröffentlicht.
- [36] Y. Kitamura, R. van Eldik, H. Kelm, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 2038.
- [37] Y. Kitamura, R. van Eldik, C. R. Piriz Mac-Coll, noch unveröffentlicht.
- [38] J. P. Candlin, J. Halpern, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 1086.
- [39] R. van Eldik, D. A. Palmer, H. Kelm, *Inorg. Chim. Acta* 29 (1978) 253.
- [40] R. van Eldik, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 2501.
- [41] D. R. Stranks, *Pure Appl. Chem.* 38 (1974) 303.
- [42] S. Wherland, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 2349.
- [43] P. Braun, R. van Eldik, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1349.
- [44] R. van Eldik, H. Kelm, *Inorg. Chim. Acta* 73 (1983) 91.
- [45] I. Krack, R. van Eldik, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [46] G. A. Lawrance, D. R. Stranks, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 403.
- [47] P. L. Kendall, G. A. Lawrance, D. R. Stranks, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 1166.
- [48] D. R. Stranks, N. Vanderhoek, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 2639.
- [49] G. A. Lawrance, S. Suvachittanont, *Aust. J. Chem.* 33 (1980) 1649.
- [50] W. G. Jackson, G. A. Lawrance, P. A. Lay, A. M. Sargeson, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 904.
- [51] W. Rindermann, R. van Eldik, *Inorg. Chim. Acta* 68 (1983) 35.
- [52] U. Spitzer, R. van Eldik, H. Kelm, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 2821.
- [53] D. J. A. de Waal, T. I. A. Gerber, W. J. Louw, R. van Eldik, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 2002.
- [54] R. van Eldik, D. A. Palmer, *J. Solution Chem.* 11 (1982) 339.
- [55] R. C. Neuman, G. A. Binengar, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 134.
- [56] R. C. Neuman, G. D. Lockyer, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3982.
- [57] R. van Eldik, H. Kelm, M. Schmittel, C. Rüchardt, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 2998.
- [58] M. J. Sisley, W. Rindermann, R. van Eldik, T. W. Swaddle, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7432.
- [59] J. DiBenedetto, P. C. Ford, *Coord. Chem. Rev.* 64 (1985) 361.
- [60] L. H. Skibsted, W. Weber, R. van Eldik, H. Kelm, P. C. Ford, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 541.
- [61] W. Weber, R. van Eldik, *Inorg. Chim. Acta* 85 (1984) 147.
- [62] W. Weber, J. DiBenedetto, H. Offen, R. van Eldik, P. C. Ford, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 2033.
- [63] W. Weber, R. van Eldik, *Inorg. Chim. Acta* 111 (1986) 129.
- [64] W. Weber, H. Maecke, R. van Eldik, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [65] G. Stochel, R. van Eldik, Z. Stasicka, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [66] R. van Eldik (Hrsg.): *Inorganic High Pressure Chemistry: Kinetics and Mechanisms*. Elsevier, Amsterdam 1986, S. 448 ff.
- [67] M. V. Twigg, *Inorg. Chim. Acta* 24 (1977) L84.
- [68] J. C. Phillips, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 478.
- [69] J. C. Phillips, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 3060.