

Elektronen- und Ladungsübertragung: Zur Vereinheitlichung der Mechanismen organischer und metallorganischer Reaktionen

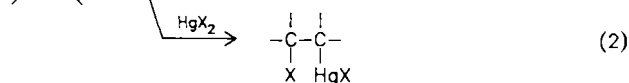
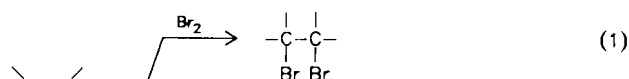
Von Jay K. Kochi*

Die große Vielfalt organischer und metallorganischer Reaktionen kann bei Betrachtung aller Nucleophile und Elektrophile als Elektronendonoren (D) bzw. -acceptoren (A) mit *einem* vereinheitlichenden Mechanismus beschrieben werden. Der Vergleich von „outer-sphere“- und „inner-sphere“-Elektronenübertragungen mit Hilfe der Marcus-Theorie liefert die thermochemische Basis der „Verallgemeinerten Freien-Enthalpie-Beziehung für die Elektronenübertragung“ (generalized Free Energy Relationship for Electron Transfer, FERET) – siehe Gleichung (37) sowie die daraus folgenden Gleichungen (43) und (44) –, die auf elektrophile aromatische Substitutionen, Additionen an Olefine, Spaltungen von Alkylmetallverbindungen etc. breit anwendbar ist. FERET basiert auf der Umwandlung der durch schwache Nucleophil-Elektrophil-Wechselwirkungen gekennzeichneten, allgegenwärtigen Elektronen-Donor-Acceptor(EDA)-Vorläuferkomplexe [D,A] in Radikationenpaare $[D^\bullet, A^\bullet]$, wofür die Änderung der Freien Enthalpie nach der Mulliken-Theorie aus den Charge-Transfer-Absorptionsspektren abgeschätzt werden kann. Die FERET-Analyse läßt darauf schließen, daß die Charge-Transfer-Ionenpaare $[D^\bullet, A^\bullet]$ den Übergangszuständen von Nucleophil/Elektrophil-Umwandlungen energetisch äquivalent sind. Das Verhalten solcher Ionenpaare kann in einigen Fällen unmittelbar nach einem 25ps-Laserpuls auf die Charge-Transfer-Bande des EDA-Vorläuferkomplexes direkt beobachtet werden. Derartige Studien bestätigen beispielsweise das Radikalpaar $[Aren^\bullet, NO_2^\bullet]$ als existenzfähiges Intermediat der elektrophilen Nitrierung von Arenen, wie anhand des Mechanismus der Elektronenübertragung von Arenen auf das Nitryl-Kation NO_2^+ als Elektrophil beschrieben wird.

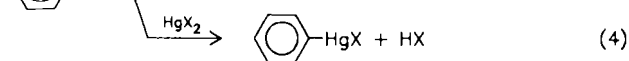
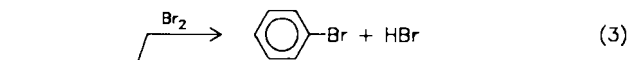
1. Einleitung

Trotz der explosionsartigen Entwicklung von Methoden zur Synthese und Analyse organischer und metallorganischer Verbindungen sowie zur Aufklärung ihrer Strukturen während der letzten vierzig Jahre klaffen in unserem Verständnis der Dynamik chemischer Reaktionen in Lösung noch bedauerliche Lücken^[1]. Die oft wiederholte Bemerkung „ein Reaktionsmechanismus kann nie bewiesen, sondern nur als falsch widerlegt werden“ charakterisiert genau die bedenklichen Lücken in diesem wichtigen Zweig der Chemie. So können beispielsweise die Geschwindigkeiten chemischer Reaktionen nicht aus den Eigenschaften der Reaktanten und des Lösungsmittels vorausgesagt werden. Die begrenzten Möglichkeiten, Reaktionsgeschwindigkeiten zu korrelieren, basieren auf empirischen Methoden, z. B. unter Nutzung der σ, ρ -Werte nach *Hammett*, der α, β -Werte nach *Brønsted*, der E_T -Werte nach *Dimroth* und *Reichardt* usw., die nur unter bestimmten Randbedingungen angewendet werden können. Das Problem ist verständlich, wenn man die Myriaden von Reaktionen und Reaktionstypen bedenkt, die bei der Vielfalt bekannter organischer und metallorganischer Verbindungen möglich sind. Betrachten wir die folgende kurze Liste grundlegender Reaktionen.

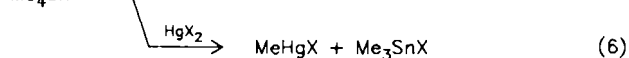
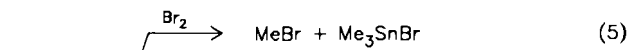
Addition an Olefine:



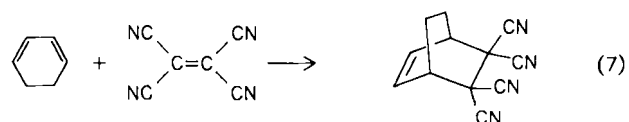
Aromatische Substitution:



Spaltung von Alkylmetallverbindungen:

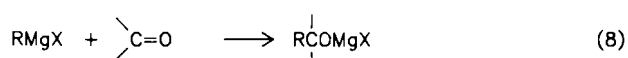


[4+2]-Cycloaddition:

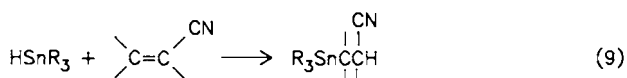


[*] Prof. Dr. J. K. Kochi
University of Houston, University Park
Department of Chemistry
4800 Calhoun Road, Houston, TX 77204-5641 (USA)

Addition an Carbonylverbindungen:



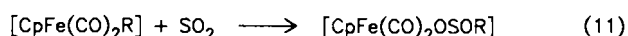
Reduktion mit Stannanen:



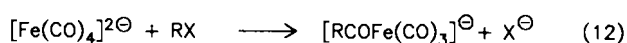
Oxidative Addition:



Insertion:

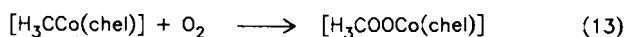


Carbonylierung:

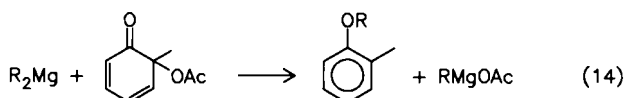


Autoxidation:

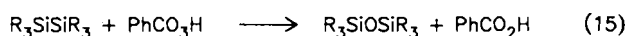
(chel = Chelatligand)



Alkylierung:



Sauerstoffübertragung:



Gibt es zwischen all diesen Reaktionen keinen Zusammenhang? Oder gibt es doch einen gemeinsamen „mechanistischen roten Faden“, der einen Satz von Reaktanten mit einem anderen verknüpft? Beispielsweise wird die Einwirkung von Brom auf Alkene, Arene und Alkylmetallverbindungen [Gl. (1), (3) bzw. (5)] im allgemeinen als elektrophiler Prozeß charakterisiert, nicht jedoch die Diels-Alder-Cycloaddition [Gl. (7)], die oxidative Addition eines Alkylhalogenids [Gl. (10)] und die Autoxidation von Methylcobalamin [Gl. (13)]. Wie würde man die Insertion von Schwefeldioxid in eine Alkyl-Eisen-Bindung [Gl. (11)] oder den Einbau eines Sauerstoffatoms in ein Disilan [Gl. (15)] beschreiben? Warum addiert sich Quecksilber(II)-diacetat glatt an Alkene [Oxymercuration, Gl. (2)], während Dimethylquecksilber unter den gleichen Bedingungen nicht reagiert?

Eine detaillierte Betrachtung der Reaktionen (1)–(15) zeigt, daß jedes Reaktantenpaar aus einer verhältnismäßig elektronenreichen und einer elektronenarmen Komponente besteht. So sind Brom, Metallhalogenide, Tetracyanethylen, Salpetersäure, Carbenium-Ionen, Acrylnitrilderivate, Ketone, Schwefeldioxid, Alkylhalogenide, molekularer Sauerstoff, Peroxosäuren usw. elektronenarme Akzeptoren (leichte Reduzierbarkeit, große Elektronenaffini-

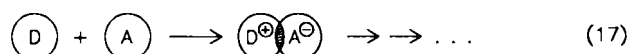
tät)^[2]. Demgegenüber sind Alkene, Arene, Grignard-Reagentien, Alkylmetallverbindungen, Diene, Stannane, Carbonylferrate usw. elektronenreiche Donoren (relativ niedriges Ionisationspotential)^[3]. Nach diesen Kriterien ist Quecksilber(II)-diacetat ein Elektronenakzeptor, Dimethylquecksilber dagegen ein Elektronendonator^[4]. Die Klassifizierung von Reaktanten als Elektronenakzeptoren und Elektronendonoren kann durch den Übergang auf deren Beschreibung als Elektrophile bzw. Nucleophile in einem traditionelleren Zusammenhang gesehen werden^[5]. So verbreitet diese Vorstellung auch ist, ist sie doch qualitativ und basiert nicht auf einem mechanistischen Verständnis – quantitative Vorhersagen sind nicht möglich^[6,7]. Ein anderer Ansatz ist erforderlich!

Wir wollen deshalb die alternative Klassifizierung von Elektronenakzeptoren (A) und Elektronendonoren (D) als Oxidations- bzw. Reduktionsmittel betrachten, denn die Elektronenübertragung als ein Redoxprozeß ist eine der einfachsten chemischen Umwandlungen. Darüber hinaus ist dieses Konzept in der Anorganischen Chemie gut eingeführt, wobei zwei Hauptwege für Elektronenübertragungen identifiziert wurden^[8,9]. Beim „outer-sphere“-Mechanismus bleiben die Koordinationssphären [in Gl. (16) und (17) als Kreise dargestellt] mehr oder weniger intakt, während das Donor-Acceptor-Paar den Übergangszustand durchläuft [Gl. (16)]. Das Marcus-Modell des outer-sphere-



Übergangszustands ist ein geeigneter theoretischer Leitfaden zur Vorhersage von Elektronenübertragungsgeschwindigkeiten in derartigen Reaktionen^[10,11].

Die gegenseitige Durchdringung der Koordinationssphären von Donor und Acceptor beim „inner-sphere“-Mechanismus dagegen führt zu einem kompakteren Übergangszustand [Gl. (17)]. Der schraffierte Bereich soll die



Möglichkeit von Strukturveränderungen, Bildung von Brückenliganden usw. andeuten, die beim einfachen outer-sphere-Mechanismus größtenteils unerheblich sind. Für diesen gedrängteren inner-sphere-Weg gibt es kein allgemeines theoretisches Modell der Elektronenübertragung. Dies ist ein schwerwiegender Mangel, da die meisten Redoxprozesse über inner-sphere-Mechanismen ablaufen.

2. Outer-sphere- und inner-sphere-Mechanismus der Elektronenübertragung

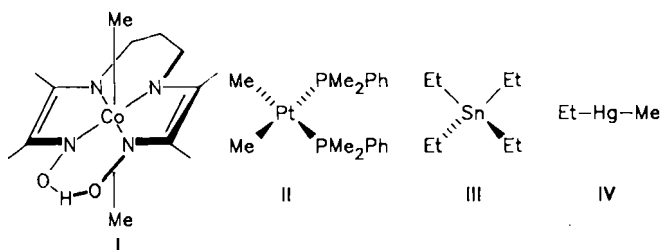
Die Theorien zur Elektronenübertragung in chemischen Reaktionen wurden weitgehend aus zwei völlig verschiedenen, unabhängigen Ansätzen entwickelt. So führte in der Anorganischen Chemie die Untersuchung von Redoxprozessen an Übergangsmetallkomplexen zur Marcus-Theorie^[10] ebenso wie zur „intervalence-transfer“-Theorie von Hush^[12]. Der andere Ansatz, der auf der Charge-Transfer-Theorie von Mulliken basiert, geht von organischen Substraten aus und behandelt hauptsächlich elektronische Übergänge^[13]. Mullikens Theorie verwendet den intermole-

kularen Abstand zwischen Donor und Acceptor als einzigen Kernparameter und berücksichtigt die mit der Ladungsübertragung einhergehende Änderung in der Molekülstruktur nicht explizit. Umgekehrt können die Franck-Condon-Faktoren für Donor und Acceptor nicht zwanglos in die Marcus-Theorie eingeschlossen werden.

Da eine gemeinsame Grundlage für vergleichende Untersuchungen fehlte, blieben die Anwendungsbereiche dieser beiden theoretischen Verfahren bisher getrennt: die Marcus-Hush-Theorie für anorganische Redoxsysteme und elektrochemische Systeme, die Mulliken-Theorie für Systeme mit organischen Acceptoren. Darum wollen wir nun Organometallverbindungen als Reduktionsmittel und als Elektronendonoren verwenden, um solch eine gemeinsame Grundlage für den Vergleich von Elektronenübertragungs- und Charge-Transfer-Wechselwirkungen innerhalb eines Gerüsts sterischer Effekte zu schaffen.

2.1. Organometallverbindungen als Elektronendonoren; Beschreibung polarer und sterischer Effekte

Wir betrachten die vier strukturell unterschiedlichen Klassen von Organometallverbindungen I–IV als Elektronendonoren, in denen Konfiguration und Koordination der Metallzentren systematisch von oktaedrisch über quadratisch-planar und tetraedrisch zu linear variiert werden.



Diese Organometalldonoren sind besonders geeignet für kinetische Studien, da sie in Lösung hinreichend *substitutionsstabil* sind, um aussagekräftige Messungen vornehmen zu können. Darüber hinaus kann für diese neutralen Donoren der Arbeitsterm der Reaktanten w_r (der hauptsächlich die zum Zusammenbringen der Reaktanten erforderliche elektrostatische Energie enthält) als unerheblich angesehen werden. Ein weiterer Vorteil bei der Verwendung von Organometalldonoren ist, daß viele der oxidierten Organometall-Kationen sehr kurzlebige Spezies sind, so daß die Elektronenrückübertragung minimal und der Elektronenübertragungsprozeß in diesen Systemen insgesamt *irreversibel* ist. Für die verhältnismäßig flüchtigen und elektronenreichen Verbindungen III und IV sind die Photoelektronenspektren leicht erhältlich, und die vertikalen Ionisationspotentiale dieser Donoren I_D können genau gemessen werden.

Beispielsweise illustrieren die Photoelektronenspektren in Abbildung 1, wie das erste Ionisationspotential in einer homologen Reihe von Dialkylquecksilberverbindungen lediglich durch Verzweigung am α -Kohlenstoffatom des Alkyliganden große, systematische Änderungen erfährt^[14]. In derartigen Alkylhauptgruppenmetallverbindungen erfolgt die Ionisation aus dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO), das σ -Bindungscharakter hat, d. h. es handelt sich um σ -Donoren. Folglich haben Alkyliganden

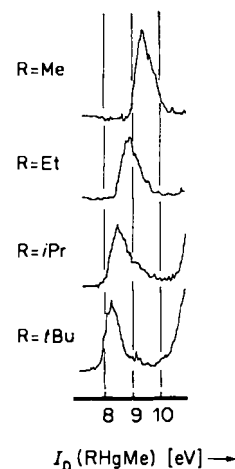


Abb. 1. He(I)-Photoelektronenspektren der ersten Ionisation von Me_2Hg , EtHgMe , $i\text{PrHgMe}$ und $t\text{BuHgMe}$.

einen starken Einfluß auf die *Ionisationspotentiale* und die *sterischen Eigenschaften* von Alkylmetallverbindungen. Beide Effekte sind in Abbildung 2 sowohl für α -verzweigte (Methyl, Ethyl, Isopropyl, *tert*-Butyl) als auch für β -verzweigte Liganden (Ethyl, *n*-Propyl, Isobutyl, Neopentyl) dargestellt. Man beachte, daß die sterischen und die polaren Effekte in den α -verzweigten Alkyliganden im allgemeinen etwa gleich zunehmen, während bei den β -verzweigten Alkyliganden die sterischen Effekte dominieren.

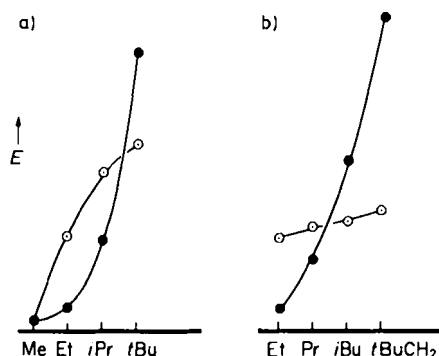


Abb. 2. Sterische (●) und polare Effekte (○) von Alkyliganden a) mit α -Verzweigung, b) mit β -Verzweigung; Energie E in beliebigen Einheiten.

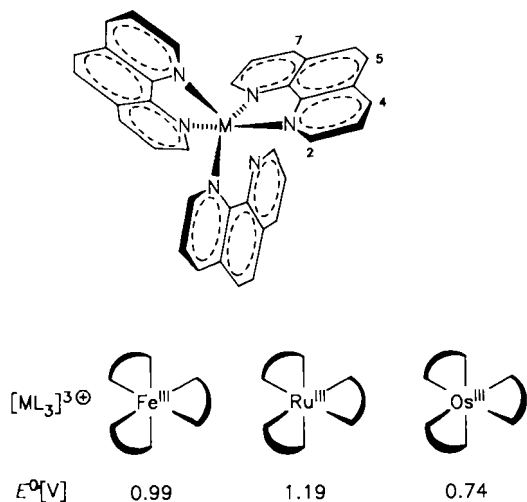
2.2. Outer-sphere-Elektronenübertragung durch Organometalldonoren

Die minimale Durchdringung der Koordinationssphären der Reaktanten ist allen mechanistischen Beschreibungen des outer-sphere-Prozesses der Elektronenübertragung gemeinsam [vgl. Gl. (16)]. Das Fehlen sterischer Effekte ist daher ein grundlegendes experimentelles Kriterium zum Nachweis dieses Mechanismus. Deshalb verwenden wir zum Studium homogener wie heterogener Prozesse der Elektronenübertragung die Reihe strukturell verwandter Donoren mit fein abgestuften sterischen und polaren Eigenschaften, die in Abschnitt 2.1 beschrieben wurden.

2.2.1. Homogene Prozesse mit Metallkomplexen als Oxidationsmittel

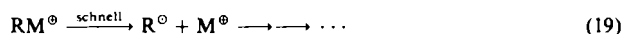
Zu Anfang betrachten wir die Geschwindigkeiten der Elektronenübertragung bei der Oxidation der Organome-

talldonoren I–IV (im folgenden allgemein als RM bezeichnet) durch eine Reihe von Komplexen $[ML_3]^{3+}$ mit $M = Fe^{III}, Ru^{III}, Os^{III}$ und $L =$ Phenanthrolin oder substituierte Phenanthroline (Schema 1), da diese seit längerem als outer-sphere-Oxidationsmittel nachgewiesen sind^[15].



Schema 1. Tris(phenanthroline)komplexe als outer-sphere-Oxidationsmittel.

Die Eisen(III)-Komplexe $[FeL_3]^{3+}$ spalten gemäß den Gleichungen (18) und (19) eine Vielzahl von Organometallverbindungen in Acetonitril^[16]. Geschwindigkeitsbestimmend ist dabei der Elektronenübertragungsschritt [Gl. (18)]. Das Organometall-Kation RM^+ ist ein kurzlebiges Intermediat, durch dessen schnelle Fragmentierung [Gl. (19)] die Elektronenübertragung irreversibel wird.



Für ein bestimmtes Eisen(III)-Oxidationsmittel ist der Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante für die Elektronenübertragung k_{fe} linear mit dem Ionisationspotential I_D der Alkylmetallendonoren korreliert (Abb. 3)^[17]. Analog ist $\lg k_{fe}$ für einen bestimmten Alkylmetalldonor linear mit den Standard-Reduktionspotentialen E^0 der Serie von Eisen(III)-Komplexen $[FeL_3]^{3+}$ ($L =$ substituiertes Phenanthrolin) korreliert.

Zur Erklärung dieses kinetischen Verhaltens bedienen wir uns der Marcus-Theorie für die outer-sphere-Elektronenübertragung als quantitativer Basis für die Aufstellung der Freien-Enthalpie-Beziehung [Gl. (20)]^[10], wobei

$$\Delta G^+ = w_r + \Delta G_0^+ \left[1 + \frac{\Delta G}{4\Delta G_0^+} \right]^2 \quad (20)$$

$\Delta G = \Delta G^0 + w_p - w_r$ und ΔG^0 die mit der Elektronenübertragung einhergehende Änderung der Freien Standardenthalpie sind. Die charakteristische Barriere ΔG_0^+ repräsentiert die Freie Aktivierungsenthalpie für die Elektronenübertragung bei $\Delta G = 0$, und w_p ist die zur Trennung der Produkte notwendige Arbeit. Bei neutralen Reaktanten wie

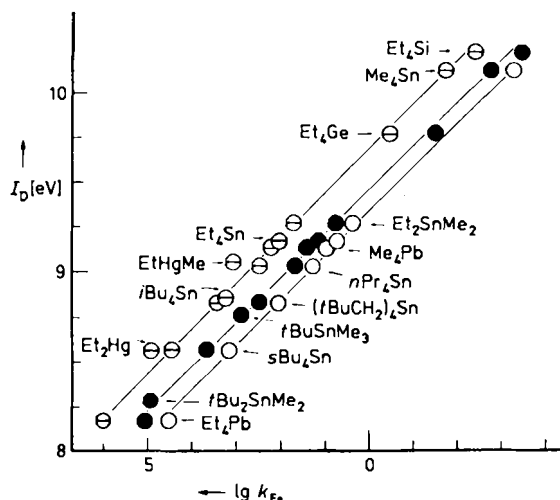


Abb. 3. Korrelation der Ionisationspotentiale I_D von Alkylmetallendonoren mit der logarithmierten Geschwindigkeitskonstante der Elektronenübertragung k_{fe} für $[Fe(phen)_3]^{3+}$ (●), $[Fe(bpy)_3]^{3+}$ (○) und $[Fe(Cl-phen)_3]^{3+}$ (◐). phen = Phenanthrolin; bpy = Bipyridin; Cl-phen = 5-Chlorphenanthrolin.

den Organometallverbindungen kann der Arbeitsterm der Reaktanten w_r vernachlässigt werden, und die Geschwindigkeitskonstanten werden durch $\Delta G^+ = -RT \ln(k/Z)$ in die Freien Aktivierungsenthalpien umgewandelt, wobei die Stoßfrequenz Z zu $3 \times 10^{10} M^{-1} s^{-1}$ angenommen wird. Zur Anwendung der Marcus-Gleichung auf die Elektronenübertragung von neutralen Organometallverbindungen RM auf eine Reihe von Oxidationsmitteln $[FeL_3]^{3+}$ kann Gleichung (20) in Gleichung (21) umformuliert werden, denn es gilt $\Delta G^0 = F(E_{RM}^0 - E_{Fe}^0)$ und $w_r = 0$ mit E_{RM}^0 und E_{Fe}^0 als Standard-Elektrodenpotentialen der Alkylmetallverbindungen bzw. der $[FeL_3]^{3+}$ -Verbindungen und F als Faraday-Konstante. Experimentell ergibt sich für eine

$$\sqrt{\Delta G^+} = \left[\sqrt{\Delta G_0^+} + \frac{F}{4\sqrt{\Delta G_0^+}} \left(E_{RM}^0 + \frac{w_p}{F} \right) \right] - \frac{F}{4\sqrt{\Delta G_0^+}} E_{Fe}^0 \quad (21)$$

Reihe von Alkylmetallverbindungen ein linearer Zusammenhang zwischen $\sqrt{\Delta G^+}$ und E_{Fe}^0 (Abb. 4a), und die Steigungen der Geraden werden durch $-F/(4\sqrt{\Delta G_0^+})$ beschrieben. Dabei ist vor allem wichtig, daß der sterisch am stärksten gehinderte Donor, Tetra(neopentyl)stannan, in den Korrelationen von Abbildung 3 und 4a exakt enthalten ist. Mit anderen Worten, nicht die sterischen Eigenschaften von Alkylmetallverbindungen sind für den Verlauf der Oxidation mit $[FeL_3]^{3+}$ wichtig, sondern die Elektronendonoreigenschaften sind die dominierenden Faktoren. Ein solcher Schluß entspricht der Annahme eines outer-sphere-Mechanismus für die Elektronenübertragung gemäß Gleichung (18). Die aus den kinetischen Daten erhaltenen Freien Aktivierungsenthalpien ΔG^+ sind in Abbildung 4b^[17] gegen die treibende Kraft aufgetragen. Die gestrichelte Linie in der Abbildung stellt die aus der Marcus-Gleichung (20) berechneten ΔG^+ -Werte unter Verwendung des einzelnen Wertes $\Delta G_0^+ = 10 \text{ kcal mol}^{-1}$ dar. Somit ist die Elektronenübertragung von Alkylmetallverbindungen auf $[FeL_3]^{3+}$ mit der Marcus-Theorie gut in Einklang. Das Fehlen nennenswerter sterischer Effekte in diesem outer-sphere-Prozeß muß dabei betont werden.

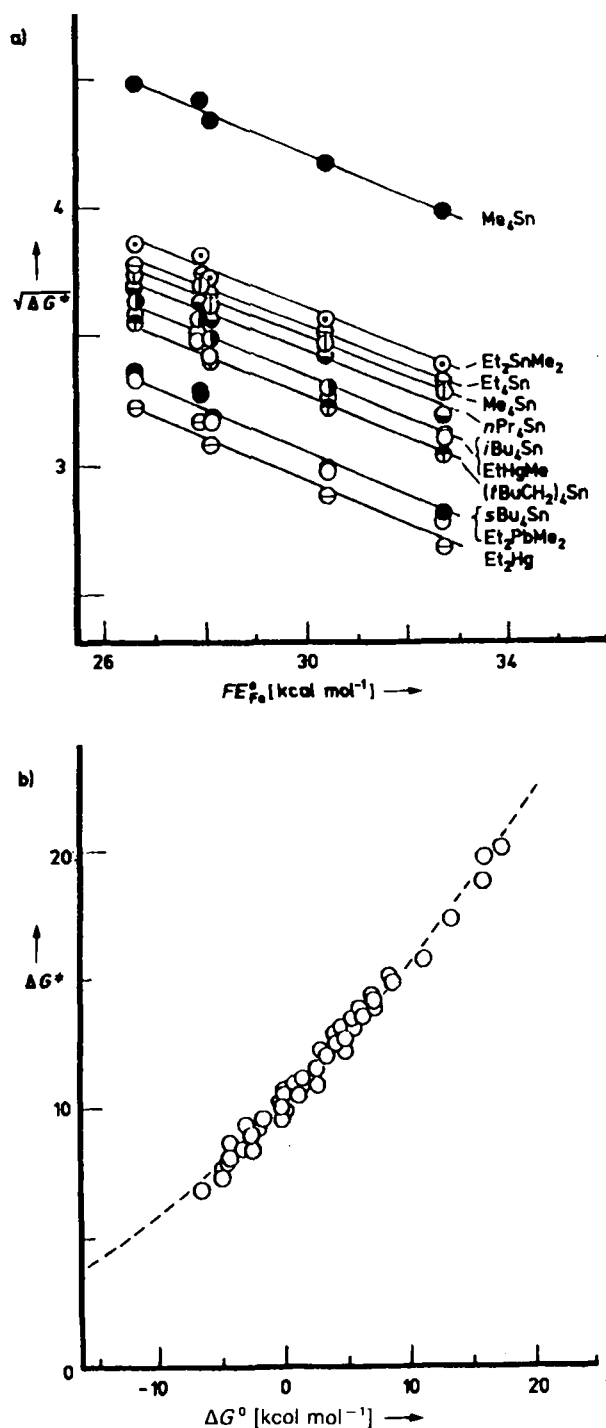


Abb. 4. Zusammenhang zwischen der Freien Aktivierungsenthalpie der Elektronenübertragung ΔG^* [kcal mol⁻¹] und a) dem Elektrodenpotential verschiedener $[FeL_3]^{3+}$ -Komplexe entsprechend Gleichung (21) sowie b) der treibenden Kraft entsprechend der Marcus-Gleichung (20). Die gestrichelte Linie ist für $\Delta G^0 = 10$ kcal mol⁻¹ aus der Marcus-Gleichung berechnet.

2.2.2. Heterogene Prozesse an einer Platinelektrode

Die Organometallverbindungen I–IV werden auch elektrochemisch leicht oxidiert^[18]. Daher wenden wir die gleiche sterische Sonde auf den anodischen Prozeß an, dessen Mechanismus durch eine elektrochemische (EC-) Sequenz beschrieben wird [Gl. (22) und (19); [E] = Elektrode].



Die Geschwindigkeit der heterogenen Elektronenübertragung [Gl. (22)] kann durch zwei unabhängige elektrochemische Methoden gemessen werden: Cyclovoltammetrie und konvolutive Cyclovoltammetrie (CPSV). Für einen vollkommen irreversiblen elektrochemischen Prozeß ist die Geschwindigkeitskonstante k_e der heterogenen Elektronenübertragung durch das Peakpotential E_p gemäß Gleichung (23) gegeben, wobei D der Diffusionskoeffizient,

$$k_e(E_p) = 2.18 [D\beta n F v / RT]^{1/2} \quad (23)$$

n die Zahl der im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt übertragenen Elektronen, v die Scan-Geschwindigkeit und β der Übertragungskoeffizient sind. Die anderen Symbole haben ihre übliche Bedeutung. Gleichung (23) leitet sich ebenso wie der übliche Ausdruck für die Potentialabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_e [Gl. (24)] aus dem Fickschen Diffusionsgesetz ab.

$$k_e(E) = k_s \exp[(\beta n F / RT)(E - E^0)] \quad (24)$$

In (24) ist E^0 das Standardpotential für die Organometallverbindung, das den Wert von k_s festsetzt. [Anders ausgedrückt, handelt es sich bei k_s um die charakteristische Geschwindigkeitskonstante der Elektronenübertragung beim Gleichgewichtspotential, d. h. $E = E^0$. k_s ist demnach mit der charakteristischen Barriere ΔG_0^* der Marcus-Theorie verwandt]. Die Verschiebung des Strommaximums mit der Sweep-Geschwindigkeit ist mit der normalen elektrochemischen Theorie in Einklang^[19] und kann über Gleichung (23) zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k_e für die heterogene Elektronenübertragung bei verschiedenen angelegten Potentialwerten (treibende Kraft) herangezogen werden. Die Resultate dieser Analyse für die repräsentativen Organometallverbindungen I–IV zeigt Abbildung 5^[20]. Die linearen Auftragungen in Abbildung 5 entsprechen der Freien-Enthalpie-Beziehung in Gleichung (24), da $\ln k_e(E) = \Delta G_e^+ / (RT)$.

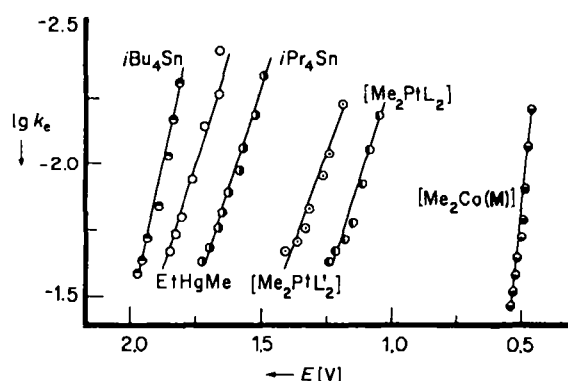


Abb. 5. Veränderung der heterogenen Geschwindigkeitskonstante k_e [cm s⁻¹] mit dem angelegten Potential (gemessen gegen NaCl-SCE) für einige repräsentative Organometallverbindungen. M = makrocyclischer Ligand; L = PMe_2Ph ; L' = $PMe_2(p-CF_3C_6H_4)$.

2.2.3. Vergleich homogener und heterogener Elektronenübertragungen

Wir wollen nun die Werte der Geschwindigkeitskonstante k_e für die heterogene anodische Oxidation von Or-

ganometallverbindungen mit der Geschwindigkeitskonstante k_{Fe} für die homogene chemische Oxidation der gleichen Organometallverbindungen mit $[FeL_3]^{3+}$ verglichen. Für einen direkten Vergleich der elektrochemischen und der chemischen Oxidation von Organometallverbindungen müssen die Reaktionen bei der gleichen thermodynamischen Triebkraft untersucht werden, d.h. das angelegte Elektrodenpotential muß dem Standard-Reduktionspotential E^0 von $[FeL_3]^{3+}$ hinreichend ähnlich sein. Abbildung 6 zeigt die experimentell bestimmte Korrelation der ΔG^+ -Werte von homogener und heterogener Elektronenübertragung bei Messung unter der Bedingung äquivalenter thermodynamischer Triebkraft^[20].

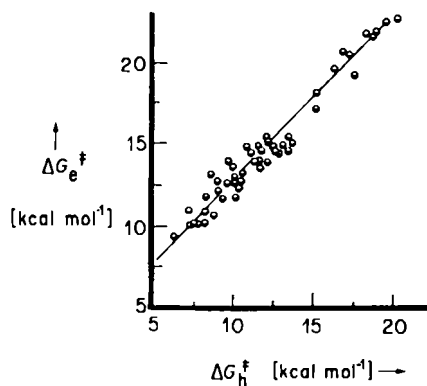


Abb. 6. Korrelation zwischen der Freien Aktivierungsenthalpie ΔG^{\ddagger} für die homogene Reaktion von Organometallverbindungen wie $[Me_2Co(DpnH)]$, $[Me_2Co(tim)]^{\oplus}$, $[MeCo(DpnH)]^{\oplus}$, $[EtCo(DpnH)]^{\oplus}$, $[Me_2Pt(PMe_2Ph)_2]$, $[Me_2Pt(PMe_2(C_6H_4CF_3)_2)_2]$, Me_4Sn , Et_4Sn , iPr_4Sn , nBu_4Sn , iBu_4Sn , $(tBuCH_2)_4Sn$, Et_4Pb und $EtHgMe$ mit Eisen(III)-Oxidationsmitteln und der Freien Aktivierungsenthalpie ΔG^{\ddagger} für die heterogene Oxidation unter Verwendung der Marcus-Gleichung (20). Die Steigung der Ausgleichsgeraden beträgt 1.01 ± 0.03 . DpnH = 2,3,9,10-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazaundeca-1,3,8,10-tetraen-11-ol-1-olat, tim = 2,3,9,10-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-1,3,8,10-tetraen.

Ein wichtiges Merkmal von Abbildung 6 ist das völlige Fehlen sterischer Einflüsse der Organometallverbindungen. Damit belegt Abbildung 6, daß homogene und heterogene Elektronenübertragungen von Organometalldonoren nach einem, im wesentlichen gleichen, outer-sphere-Mechanismus ablaufen. Weiterhin betonen diese Studien, daß Alkylmetallverbindungen exzellente Prototypen von Donoren für das Studium von Elektronenübertragungsprozessen sind, insbesondere wegen ihrer leicht zu verändernden sterischen und polaren Eigenschaften^[21]. Bevor wir letzteres nutzen, bedürfen die strukturellen Veränderungen, die mit der Elektronenübertragung von Alkylmetalldonoren einhergehen, einiger Erörterungen.

2.2.4. Strukturelle Bedeutung der charakteristischen Barriere bei Organometalldonoren

In der Marcus-Theorie für outer-sphere-Elektronenübertragungen beschreibt die charakteristische Barriere die Aktivierungsenthalpie für die Elektronenübertragung, wenn die treibende Kraft gleich Null ist, d.h. $\Delta G^+ = \Delta G_0^+$ bei $\Delta G = 0$ oder beim Gleichgewichtspotential E^0 [siehe Gl. (20), in der die Reorganisationsenergie $\lambda = 4\Delta G_0^+$ ist]. Einige typische Werte der charakteristischen Barriere für die Organometallverbindungen I–IV sind in Tabelle 1 zusammen-

gefaßt^[20]. Es ist bemerkenswert, daß ΔG_0^+ für das oktaedrische makrocyclische Derivat $[Me_2Co(M)]$ I bedeutend kleiner ist als für die tetraedrischen Tetraalkylstannane und -plumbane III' bzw. III'' oder den quadratisch-planaren Dimethylplatin(II)-Komplex II und daß die lineare Dialkylquecksilberverbindung IV die höchste charakteristische Barriere aufweist. Wir glauben, daß solch große

Tabelle 1. Einfluß der Organometallstruktur auf den Übertragungskoeffizienten und die charakteristische Barriere.

Organometallverbindung	ΔG^+ [kcal mol ⁻¹]	β [a]	ΔG_0^+ [kcal mol ⁻¹]	$\beta^2 \Delta G_0^+$ [kcal mol ⁻¹]
$[Me_2Co(DpnH)]$ I [b]	7.46	0.73	2.1 [c]	1.1
sBu_4Sn III'	7.65	0.31	10.0	1.0
Et_4Pb III''	7.68	0.28	10.0	0.8
$[Me_2Pt(PMe_2Ph)_2]$ II	7.69	0.27	13.0	0.9
$EtHgMe$ IV	7.70	0.20	22.0	0.9

[a] Gemessen durch cyclische Voltammetrie bei 100 mV s⁻¹ [20]. [b] Siehe Legende zu Abb. 6. [c] Wenn man den Einfluß der Reversibilität berücksichtigt, ergibt sich für die geschwindigkeitsbestimmende Elektronenübertragung 6.3 kcal mol⁻¹.

Unterschiede in ΔG_0^+ größtenteils aus strukturellen Änderungen erwachsen, die bei der Oxidation der Organometalldonoren auftreten. Beispielsweise zeigen die ESR-Spektren von Me_4Pb^{\oplus} und Me_4Sn^{\oplus} (Abb. 7) jeweils ein gut aufgelöstes 1:3:3:1-Quartett mit einer Aufspaltung A von 14.7 bzw. 13.7 G, die von einem einzelnen Methylgruppen herrührt^[22]. Die Protonen-Hyperfeinaufspaltung aufgrund

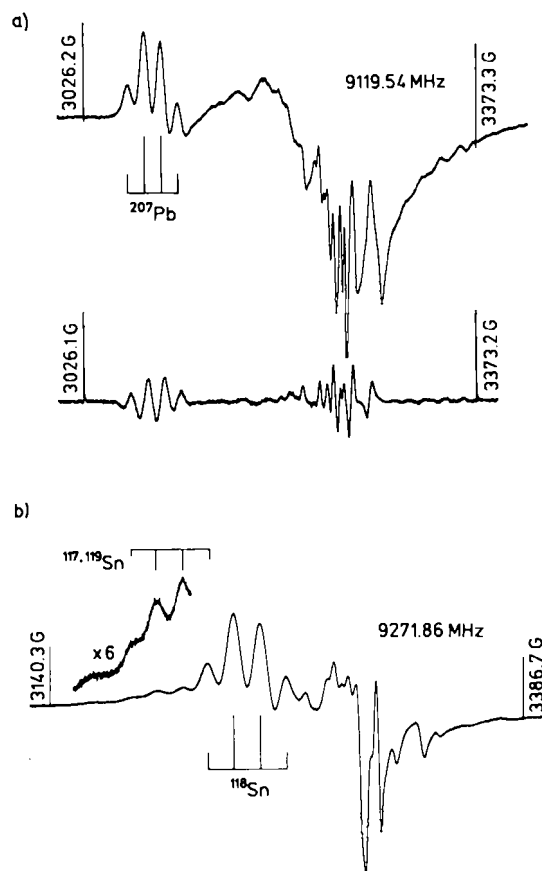
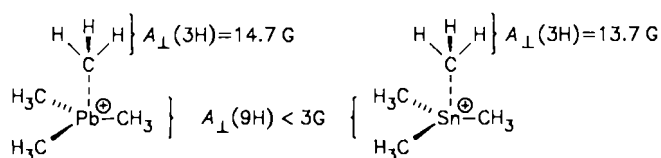


Abb. 7. a) X-Band-ESR-Spektrum einer γ -bestrahlten Lösung von 3 Mol-% Tetramethylplumban in Trichlorfluormethan bei 85 K als erste Ableitung (oben) und zweite Ableitung (unten). b) Erste Ableitung des unter ähnlichen Bedingungen für Tetramethylstannan erhaltenen ESR-Spektrums.

der drei übrigen Methylgruppen dagegen ist kleiner als die spektrale Auflösung von 2–3 G. Weiterhin ist im Zinn-Analogon die senkrechte Komponente der Hyperfeinkopplung zu den natürlichen magnetischen Isotopen mit $I=1/2$, ^{117}Sn und ^{119}Sn , im Ausschnitt mit größerer Verstärkung in Abbildung 7b klar zu erkennen. Die bemerkenswert kleine Aufspaltung von nur 77 G ist in Einklang mit einem geringen s-Charakter des einfach besetzten Molekülorbitals (SOMO) und typisch für ein planar oder nahezu planar koordiniertes Metallzentrum. Zusammengekommen legen diese ESR-Resultate nahe, daß die Organometallverbindung bei der Oxidation einen drastischen Strukturwechsel von T_d - zu C_{3v} -Symmetrie erfährt. Aufgrund der Ähnlichkeit der ^1H -Aufspaltung und der erwarteten größeren positiven g -Verschiebung der senkrechten Kopplungskomponenten von $\text{Me}_4\text{Pb}^\oplus$ vermuten wir für Me_4Pb eine ähnliche strukturelle Reorganisation. Dementsprechend sind beide Kationen als annähernd trigonal-pyramidal anzusehen, mit einem SOMO, das größtenteils in der gestrichelten vertikalen Metall-Kohlenstoff-Bindung lokalisiert ist (Schema 2).



Schema 2. Aus den ESR-Spektren gefolgerte Strukturen von $\text{Me}_4\text{Pb}^\oplus$ und $\text{Me}_4\text{Sn}^\oplus$.

Obwohl es uns nicht möglich war, das ESR-Spektrum des Dimethylquecksilber-Kations zu erhalten, schließen wir aufgrund einer längeren Argumentation (siehe auch Tabelle 1), daß das lineare Dimethylquecksilbermolekül den größten strukturellen Wechsel, und zwar zu einem gewinkelten Kation, vollzieht.

2.3. Inner-sphere-Elektronenübertragung durch Organometalldonoren

Die Organometalldonoren I–IV werden auch vom Ein-elektronen-Oxidationsmittel Hexachloroiridat(IV) und vom organischen Acceptor Tetracyanethylen (TCNE)^[17] leicht oxidiert [Gl. (25) bzw. (26)]. In beiden Fällen ist die



Elektronenübertragung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, so daß diese Reaktionen im Hinblick auf die Stöchiometrie im wesentlichen die gleichen sind wie die in Gleichung (18) beschriebene Oxidation.

2.3.1. Reaktivitätsmuster für $[\text{IrCl}_6]^{2\ominus}$ und TCNE als Oxidationsmittel

Die Reaktivitätsmuster für $[\text{IrCl}_6]^{2\ominus}$ und TCNE sind ähnlich, unterscheiden sich aber stark vom outer-sphere-Muster für $[\text{FeL}_3]^{3\oplus}$. Der Gegensatz ist in Abbildung 8 gra-

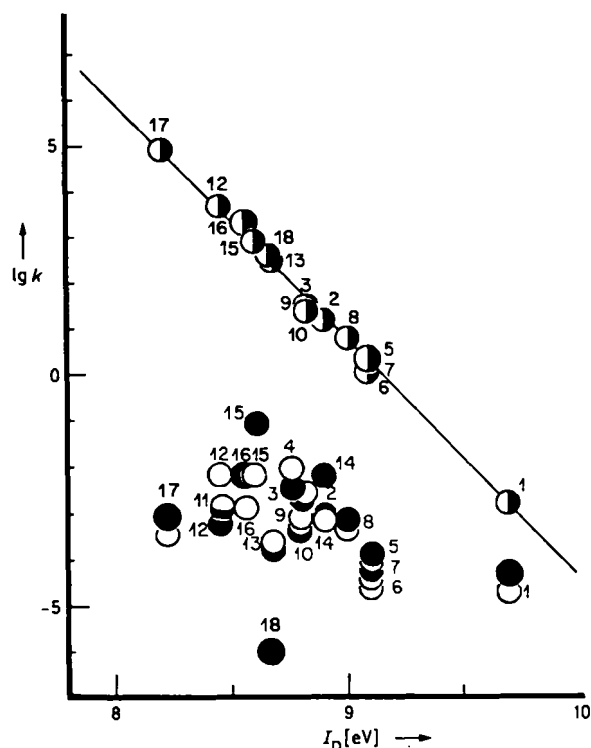


Abb. 8. Korrelation der Oxidationsgeschwindigkeiten k mit den Ionisationspotentialen von Alkylmetallverbindungen für die Reaktionen mit $[\text{IrCl}_6]^{2\ominus}$ (●), TCNE (○) und $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3\oplus}$ (◐). Die Zahlen bedeuten: 1 = Me_4Sn , 2 = Et_4Sn , 3 = $n\text{Pr}_4\text{Sn}$, 4 = $n\text{Bu}_4\text{Sn}$, 5 = Et_3SnMe , 6 = $n\text{Pr}_3\text{SnMe}$, 7 = $n\text{Bu}_3\text{SnMe}$, 8 = Et_2SnMe_2 , 9 = $n\text{Pr}_2\text{SnMe}_2$, 10 = $n\text{Bu}_2\text{SnMe}_2$, 11 = $i\text{Pr}_4\text{Sn}$, 12 = $s\text{Bu}_4\text{Sn}$, 13 = $i\text{Bu}_4\text{Sn}$, 14 = $i\text{Pr}_3\text{SnMe}$, 15 = $t\text{Bu}_3\text{SnMe}$, 16 = $i\text{Pr}_2\text{SnMe}_2$, 17 = $t\text{Bu}_2\text{SnMe}_2$, 18 = $(t\text{BuCH}_2)_4\text{Sn}$ [17]. Die Steigung der Ausgleichsgeraden für $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3\oplus}$ als Oxidationsmittel beträgt $-1/2$.

phisch dargestellt, in der die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion zweiter Ordnung für jedes der drei Oxidationsmittel gegen die Ionisationspotentiale der gleichen Alkylmetalldonoren aufgetragen sind^[17]. Die eindeutig lineare Korrelation für $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3\oplus}$ wurde bei der outer-sphere-Oxidation diskutiert (Abschnitt 2.2.1). Die deutlichen Abweichungen aller Meßpunkte für $[\text{IrCl}_6]^{2\ominus}$ und TCNE von irgendeinem analogen Zusammenhang sind unverkennbar. Außerdem liegen die experimentellen Werte für ΔG^\ddagger mit $[\text{IrCl}_6]^{2\ominus}$ und TCNE (Abb. 9) durchweg unterhalb der Kurven, die die erwarteten outer-sphere-Geschwindigkeiten repräsentieren und aus der Marcus-Gleichung (20) unter Berücksichtigung der Unterschiede in den Reorganisationsenergien von $[\text{IrCl}_6]^{2\ominus}$ und TCNE folgen. Das heißt, mit Ausnahme von $t\text{Bu}_2\text{SnMe}_2$ reagieren alle Verbindungen schneller, als auf der Basis der Marcus-outer-sphere-Korrelation zu erwarten war. Die Größe der Abweichung in der Freien Aktivierungsenthalpie variiert von $12.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ für das sterisch am wenigsten gehinderte Me_4Sn bis ca. 0 für das gehinderte $t\text{Bu}_2\text{SnMe}_2$ (zur qualitativen Abschätzung der sterischen Effekte siehe Abbildung 2). Somit weichen die sterisch am wenigsten gehinderten Methyl- und n -Alkylderivate unter den symmetrischen Tetraalkylstannanen R_4Sn am meisten von der outer-sphere-Korrelation ab und die Stannane mit α - und β -verzweigten Alkylgruppen am wenigsten. Darüber hinaus sind die Dialkylquecksilberverbindungen als sterisch offene Moleküle alle von der outer-sphere-Korrelation entfernt, und zwar signifikant stärker als die Tetra- n -alkylstannane.

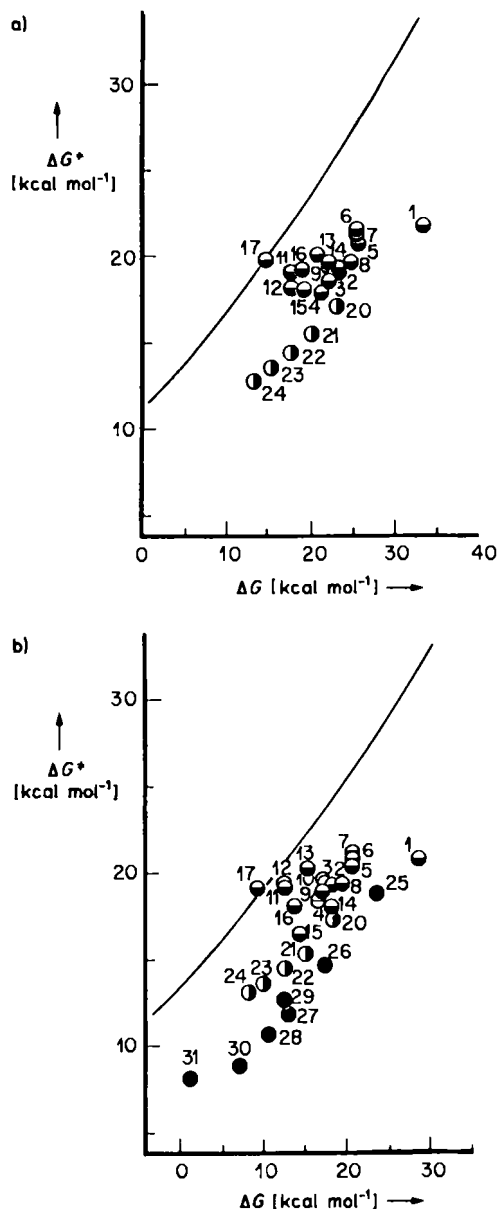
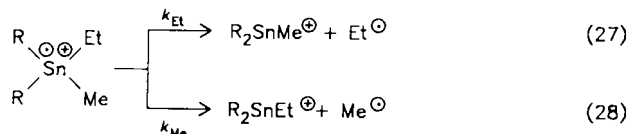


Abb. 9. Zusammenhang zwischen der Freien Aktivierungsenthalpie und der treibenden Kraft für die Elektronenübertragung von Alkylmetallverbindungen a) auf TCNE, b) auf $[\text{IrCl}_6]^{2-}$. Die Nummern 1-17 haben dieselbe Bedeutung wie in Abbildung 8, 20 = Me_4Pb , 21 = EtPbMe_3 , 22 = Et_2PbMe_2 , 23 = Et_3PbMe , 24 = Et_4Pb , 25 = Me_2Hg , 26 = EtHgMe , 27 = $i\text{PrHgMe}$, 28 = $i\text{BuHgMe}$, 29 = Et_2Hg , 30 = $i\text{Pr}_2\text{Hg}$, 31 = $i\text{Bu}_2\text{Hg}$. Die Kurven geben den für einen outer-sphere-Mechanismus erwarteten Zusammenhang wieder [Gl. (20)].

2.3.2. Selektivitätsunterschiede bei der oxidativen Spaltung von Alkylmetallverbindungen über outer-sphere- und inner-sphere-Wege

Der Alkyligand wird aus symmetrischen Tetraalkylstannanen erst nach der geschwindigkeitsbestimmenden Elektronenübertragung [Gl. (18), (25), (26)] abgespalten. Falls in allen Fällen das gleiche Kation als Intermediat gebildet wird, sollte es auch gemäß Gleichung (19) in exakt der gleichen Weise fragmentieren.

Die Selektivität $S(\text{Et}/\text{Me})$ für die Reihe unsymmetrischer Ethylmethylstannane ist $k_{\text{Et}}/k_{\text{Me}}$, das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen erster Ordnung für die intramolekulare Konkurrenz gemäß den Gleichungen (27) und (28) mit $\text{R} = \text{Me}$, Et [17, 23].



Diese Selektivität ist das einzige vorhandene Maß zur Bestimmung der Eigenschaften von Radikalkation-Intermediaten $\text{R}_2\text{SnMeEt}^{\oplus}$. Aus den $S(\text{Et}/\text{Me})$ -Werten in Tabelle 2 folgt, daß sich das mit $[\text{FeL}_3]^{3\oplus}$ entstandene Kation von den mit $[\text{IrCl}_6]^{2\oplus}$ und TCNE gebildeten unterscheidet. Darüber hinaus sprechen die ähnlichen $S(\text{Et}/\text{Me})$ -Werte für letztere dafür, daß die Oxidation mit ihnen nach einander ähnlichen inner-sphere-Mechanismen abläuft.

Tabelle 2. Untersuchung der Selektivität bei der oxidativen Spaltung von Ethylmethylstannanen durch $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3\oplus}$, $[\text{IrCl}_6]^{2\oplus}$ und TCNE.

Alkylstannan	Oxidationsmittel/Acceptor	$S(\text{Et}/\text{Me})$ [a]
Et_2SnMe_2	$[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_3$	27 ± 4
	$\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]$	11 ± 3
	TCNE	10 ± 3
EtSnMe_3	$[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_3$	26 ± 4
	$\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]$	11 ± 3
	TCNE	11 ± 3
Et_1SnMe	$[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_3$	[b]
	$\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]$	11 ± 3
	TCNE	[b]

[a] Statistisch korrigiert in EtSnMe_3 und Et_1SnMe . [b] Nicht meßbar.

2.3.3. Ein sterisches Kriterium für den inner-sphere-Mechanismus bei den Oxidationen mit $[\text{IrCl}_6]^{2\oplus}$ und TCNE

Die meßbaren sterischen Einflüsse auf die Geschwindigkeiten der Oxidation sterisch gehinderter Alkylmetallverbindungen durch $[\text{IrCl}_6]^{2\oplus}$ und TCNE in Abbildung 9 machen den Unterschied zu den outer-sphere-Prozessen in Abbildung 3 deutlich, in denen keine oder nur geringe sterische Einflüsse auf die Geschwindigkeiten existieren. Ein Trend wie in Abbildung 9 muß sterische Effekte, die die innere Koordinationssphäre von Alkylmetallendonoren im Übergangszustand der Elektronenübertragung beeinflussen, widerspiegeln [vgl. Gl. (17)]. Genau dieses Argument wollen wir als brauchbare Definition des inner-sphere-Mechanismus für die Elektronenübertragung verwenden. Im Rahmen der Marcus-Formulierung kann die Erniedrigung der Aktivierungsbarriere in einem inner-sphere-Prozeß aus der Verringerung des Arbeitsterms w_p aufgrund starker Wechselwirkungen zwischen den ionischen Produkten, z. B. $[\text{R}_4\text{Sn}^{\oplus}, [\text{IrCl}_6]^{3\ominus}]$ und $[\text{R}_4\text{Sn}^{\oplus}, \text{TCNE}^{\ominus}]$, folgen. Das elektrostatische Potential eines solchen Ionenpaares ist attraktiv und kann zu einer *quasi* Fünffachkoordination der Tetraalkylstannane führen (Schema 3), die an die trigonal-bipyramidale Strukturen vieler Zinn(IV)-Verbindungen erinnert.



Schema 3. Trigonal-bipyramidale Zinn(V)-Ionenpaare.

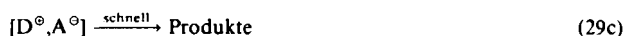
Das Ausmaß, in dem sterische Effekte das Erreichen solch enger Ionenpaarstrukturen negativ beeinflussen, spiegelt sich in einem Anwachsen des Arbeitsterms w_p und der damit einhergehenden Verminderung der inner-sphere-Geschwindigkeitskonstante wider. Diese qualitativen Schlußfolgerungen sind mit den Selektivitäten in Tabelle 2 und den Reaktivitätstrends in Abbildung 9 in Einklang. Gleichwohl ist die Marcus-Theorie keine quantitative Basis für das Abschätzen der Veränderungen des Arbeitsterms solcher Ionenpaare. Dazu wenden wir uns nun der Mulliken-Theorie der Ladungsübertragung zu, aus der die Energetik der Ionenpaarbildung unmittelbar folgt und die quantitative Informationen über sterische Effekte liefert.

2.4. Thermochemische Formulierung der Geschwindigkeit von Elektronenübertragungen

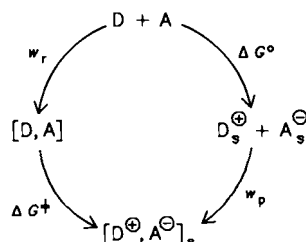
Zunächst wollen wir das Problem in einem allgemeineren thermodynamischen Kontext neu formulieren, wobei wir Organometallverbindungen als Elektronendonoren D und die Oxidationsmittel $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ und TCNE als Elektronenacceptoren A betrachten^[24].

2.4.1. Bedeutung des Arbeitsterms

Mechanismen von Elektronenübertragungen können für jedes Redoxpaar anhand der Standard-Potentiale E^0 , d. h. E_{ox}^0 für die Oxidation des Donors ($\text{D} \rightarrow \text{D}^+ + \text{e}^-$) und E_{red}^0 für die Reduktion des Acceptors ($\text{A} + \text{e}^- \rightarrow \text{A}^-$), betrachtet werden. Das allgemeine Reaktionsschema für einen irreversiblen Prozeß wird durch die Gleichungen (29) be-



schrieben^[25], und die Elektronenübertragung im Anlageungskomplex $[\text{D}, \text{A}]$ ist geschwindigkeitsbestimmend. Dieses Schema ist besonders auf Systeme anwendbar, die im endergonen Bereich der treibenden Kraft liegen [d. h. daß die Änderung der Freien Enthalpie $\Delta G^0 \gg 0$ ist]. Die beobachtete Geschwindigkeitskonstante der Reaktion zweiter Ordnung k_{obs} ist dann gegeben durch $k_{\text{obs}} = k_{\text{ET}} K_{\text{DA}}$, wobei K_{DA} die Bildungskonstante des Komplexes und k_{ET} die Geschwindigkeitskonstante für die Elektronenübertragung im Komplex sind. Der thermochemische Cyclus für eine irreversible Elektronenübertragung im stark endergonen Bereich ist in Schema 4 skizziert. Für die Freie Aktivie-



Schema 4. Thermochemischer Cyclus einer irreversiblen Elektronenübertragung. s = solvatisiert.

rungsenthalpie der Elektronenübertragung ΔG^+ im Annäherungskomplex folgt daraus Gleichung (30). Dabei ent-

$$\Delta G^+ = \Delta G^0 + w_p - w_r \quad (30)$$

spricht ΔG^0 der Änderung der Freien Standardenthalpie des Redoxprozesses $\text{D} + \text{A} \rightarrow \text{D}^+ + \text{A}^-$, und die Arbeitsterme w_p und w_r sind die zum Zusammenbringen der Produkte bzw. Reaktanten auf den mittleren Abstand r_{DA} im Ionenpaar $[\text{D}^+, \text{A}^-]$ erforderlichen Energien.

Die beobachtete Geschwindigkeitskonstante der Reaktion zweiter Ordnung kann als Funktion der Freien Aktivierungsenthalpie ΔG^+ [Gl. (30)] ausgedrückt werden, was zur Freien-Enthalpie-Beziehung für die Elektronenübertragung [Gl. (31)] führt, in der $C_1 = \lg(kT/h)$ ist (k = Boltzmann-Konstante, h = Plancksches Wirkungsquantum).

$$\lg k_{\text{obs}} = - \frac{1}{2.3 RT} (\Delta G^0 + w_p) + C_1 \quad (31)$$

Da die Änderung der Freien Enthalpie für die Elektronenübertragung ΔG^0 aus den Standard-Potentiale von Donor und Acceptor [d. h. $\Delta G^0 = F(E_{\text{ox}}^0 + E_{\text{red}}^0)$] erhalten werden kann, kann die Freie-Enthalpie-Beziehung (31) äquivalent als Gleichung (32) formuliert werden, wenn

$$\lg k_{\text{obs}} = - \frac{1}{2.3 RT} (FE_{\text{ox}}^0 + w_p) + \text{Konstante} \quad (32)$$

man eine Reihe von Elektronenübertragungsreaktionen mit gleichbleibendem Donor untersucht. Wie die Gleichungen (31) und (32) zeigen, kann also die beobachtete Geschwindigkeitskonstante für eine Elektronenübertragung k_{obs} über die Summe aus ΔG^0 und dem Arbeitsterm der Produkte w_p ausgedrückt werden. Frühere Untersuchungen zur Elektronenübertragung richteten das Augenmerk nur auf die Größe von ΔG^0 , ohne die Energetik der Bildung des Ionenpaars $[\text{D}^+, \text{A}^-]$, d. h. den Arbeitsterm w_p , in Betracht zu ziehen. Eine derart weitgehende Vereinfachung ist vielleicht verständlich, wenn man die experimentellen Schwierigkeiten bei der direkten Bestimmung des Arbeitsterms von Ionenpaaren mit üblichen Methoden bedenkt. Die Bestimmung von w_p wird beträchtlich erschwert durch die für irreversible Elektronenübertragungen erforderliche überaus kurze Lebensdauer der Ionenpaare. Im folgenden wird es darum gehen, wie in diesen Systemen Charge-Transfer-Spektren zur Abschätzung von Ionenpaarbildungsenergien genutzt werden können.

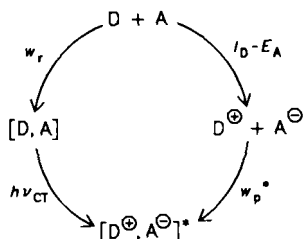
2.4.2. Bestimmung des Arbeitsterms aus Charge-Transfer-Spektren

Die intermolekulare Wechselwirkung, die zum Vorläuferkomplex führt (Schema 4), erinnert an die Elektronen-Donor-Acceptor(EDA)-Komplexe zwischen Elektronendonoren und -acceptoren^[26]. EDA-Komplexe sind durch eine neue Absorptionsbande im Elektronenspektrum charakterisiert. Gemäß der Ladungsübertragungstheorie (CT-Theorie) nach Mulliken für schwache EDA-Komplexe entspricht das Absorptionsmaximum $h\nu_{\text{CT}}$ dem vertikalen (Franck-Condon-)Übergang aus dem neutralen Grund-

zustand in einen polaren angeregten Zustand [Gl. (33)]^[13]. Der Stern kennzeichnet ein angeregtes Ionenpaar mit dem



gleichen mittleren Abstand r_{DA} wie im Vorläufer- oder EDA-Komplex. Der thermochemische Cyclus eines solchen Charge-Transfer-Übergangs ist in Schema 5 skizziert. Das vertikale Ionisationspotential des Elektronendonors wird durch I_D beschrieben und die Elektronenaffinität des Acceptors durch E_A .



Schema 5. Thermochemischer Cyclus eines Charge-Transfer-Übergangs.

Das Ladungsübertragungsschema 5 ist mit dem adiabatischen Elektronenübertragungscyclus in Schema 4 verwandt. Der Arbeitsterm w_p^* , der zur Annäherung der Produkte D^{\oplus} und A^{\ominus} auf den mittleren Abstand r_{DA} im angeregten Zustand benötigt wird, ist durch Gleichung (34) ge-

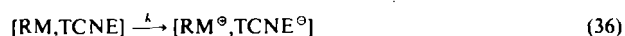
$$w_p^* = h\nu_{CT} - I_D + C_2 \quad (34)$$

geben, wobei $C_2 = E_A + w_r$ ist und für einen bestimmten Acceptor als konstant angenommen wird^[27]. Im Grenzfall einfacher Ionenpaarwechselwirkungen hat der Arbeitsterm größtenteils Coulomb-Charakter, d. h. $w_p^* \approx -e^2/r_{DA}$.

Da für die in Abbildung 8 zusammengefaßten Oxidationen entweder TCNE oder $[\text{IrCl}_6]^{2\ominus}$ als gemeinsamer Acceptor verwendet wurde, können wir w_p^* auf den Arbeitsterm eines Referenzdonors w_p^{0*} beziehen. Dieses vergleichende Verfahren ermöglicht es, die Acceptorkomponente in einer gegebenen Reihe zu eliminieren, und aus Gleichung (34) folgt Gleichung (35), in der sich $\Delta h\nu_{CT}$ auf die

$$\Delta w_p^* = w_p^* - w_p^{0*} = \Delta h\nu_{CT} - \Delta I_D \quad (35)$$

relative CT-Übergangsenergie bei einem gemeinsamen Acceptor bezieht und ΔI_D die Differenz der Ionisationspotentiale von Donor und gewählter Referenzsubstanz ist. So können durch die Wahl eines einzigen Referenzdonors alle Veränderungen in den Ionenpaarbildungsenergien von CT-angeregten Komplexen (einschließlich sterischer, verzerrender und anderer Effekte im DA-Paar) durch einen einzigen, zusammengesetzten Energieterm Δw_p^* ausgedrückt werden. Soweit w_p^* Coulomb-Charakter hat, ist der relative Arbeitsterm Δw_p^* ein Maß für Veränderungen der mittleren Abstände und damit für sterische Effekte. Wir wollen jetzt zu den thermischen Elektronenübertragungsreaktionen gemäß Gleichung (26) zurückkehren, für die gezeigt wurde, daß der geschwindigkeitsbestimmende Aktivierungsprozeß vom EDA-Komplex ausgeht [Gl. (36)]^[27].



2.4.3. Freie-Enthalpie-Beziehung für die inner-sphere-Elektronenübertragung

Die treibende Kraft für Reaktion (36) wird von zwei Faktoren beeinflusst: 1. Von Unterschieden in den Oxidationspotentialen der Alkylmetallverbindungen; 2. von Veränderungen in den Arbeitstermen der Ionenpaare, die aus unterschiedlichen sterischen Effekten und damit unterschiedlichen mittleren Abständen r_{DA} resultieren. Informationen über die Oxidationspotentiale erhält man aus der Änderung der Freien Enthalpie der Elektronenübertragung (d. h. $\text{RM} \rightarrow \text{RM}^{\oplus} + e^{\ominus}$) im outer-sphere-Prozeß [siehe Gl. (21) und Abb. 9]. Die Veränderung im Arbeitsterm wird mit Δw_p^* [Gl. (35)] gleichgesetzt. Damit stellt die lineare Korrelation in Abbildung 10a zwischen der treibenden

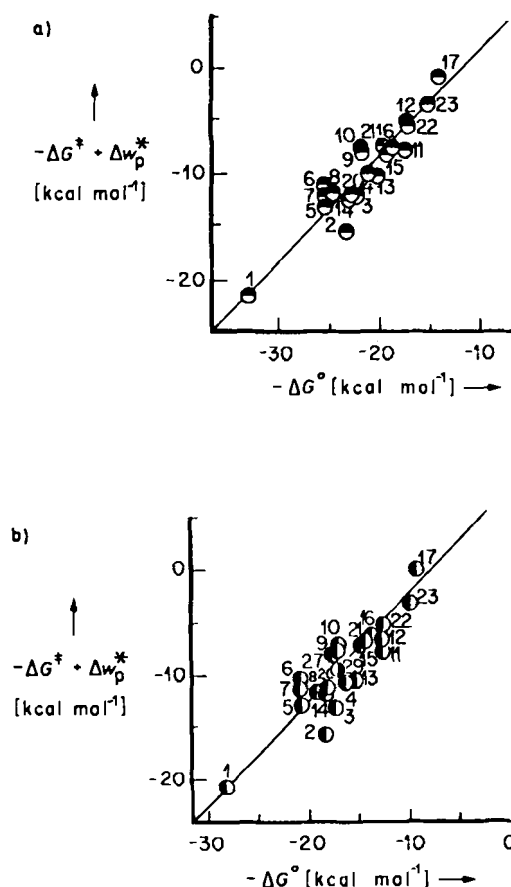


Abb. 10. Zusammenhang zwischen der Summe aus Freier Aktivierungsenthalpie ΔG^* und Arbeitsterm Δw_p^* und der treibenden Kraft der Elektronenübertragung ΔG° a) auf TCNE, b) auf $[\text{IrCl}_6]^{2\ominus}$ für einige der Alkylmetallverbindungen aus den Abbildungen 8 und 9.

Kraft und der Freien Aktivierungsenthalpie eine lineare Freie-Enthalpie-Beziehung für die Elektronenübertragung dar, die durch $\Delta G^{\ddagger} = \Delta G^{\circ} + \Delta w_p^* + C_3$ beschrieben wird, wobei die Konstante C_3 die Referenzterme repräsentiert^[17]. Darüber hinaus kann die gleiche Beziehung, wie die Korrelation in Abbildung 10b zeigt, auf $[\text{IrCl}_6]^{2\ominus}$ angewendet werden. [Daß die für TCNE erhaltenen Werte Δw_p^* auf die inner-sphere-Oxidation mit $[\text{IrCl}_6]^{2\ominus}$ übertragen werden können, ist möglicherweise zufällig. Einen Hinweis auf die Ähnlichkeit der Reaktionen geben jedoch die Abbildungen 8 und 9.]

Lösung schließt zusätzlich zum Ionisationspotential für die Oxidation in der Gasphase den Solvatationsterm G_s für das Donor-Kation D^{\oplus} ein [Gl. (38)]^[28].

$$\Delta G = I_D + G_s \quad (38)$$

Die für Gleichung (37) benötigte relative Änderung der Solvatation ΔG_s wird unabhängig als Differenz zwischen dem Gasphasenionisationspotential und den Oxidationspotentialen der Donoren in Lösung bestimmt.

Die Gültigkeit von Schema 6 wird durch die exzellente Übereinstimmung der experimentellen Daten mit der Geraden der Steigung 1 in Abbildung 12 veranschaulicht^[29].

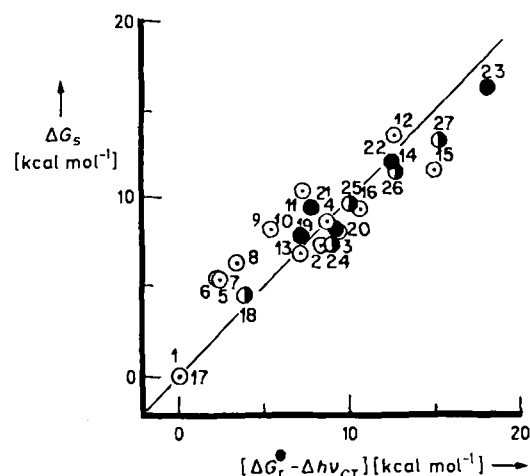
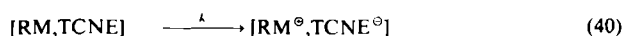


Abb. 12. FERET des Aktivierungsprozesses für die Halogenolyse oder die Insertion mit der treibenden Kraft der Bildung des Ionenpaares gemäß Gleichung (37): R_4Sn-I_2 (○), $R_4Pb-TCNE$ (◐), $R_2Hg-TCNE$ (●). Die Gerade mit der Steigung 1 entspricht der Beziehung $\Delta G_s = \Delta G_r^{\oplus} - \Delta h\nu_{CT}$. 1 = Me_4Sn , 2 = Et_4Sn , 3 = nPr_4Sn , 4 = nBu_4Sn , 5 = $EtSnMe_3$, 6 = $nPrSnMe_3$, 7 = $nBuSnMe_3$, 8 = Et_2SnMe_2 , 9 = nPr_2SnMe_2 , 10 = nBu_2SnMe_2 , 11 = iPr_2SnMe_2 , 12 = tBu_2SnMe_2 , 13 = Et_3SnMe , 14 = iPr_3Sn , 15 = sBu_4Sn , 16 = iBu_4Sn , 17 = Me_2Hg , 18 = $EtHgMe$, 19 = $iPrHgMe$, 20 = Et_2Hg , 21 = $tBuHgMe$, 22 = iPr_2Hg , 23 = tBu_2Hg , 24 = Me_4Pb , 25 = $EtPbMe_3$, 26 = Et_2PbMe_2 , 27 = Et_3PbMe [29].

Es sei betont, daß dieser Test von Gleichung (37) aus drei Sätzen voneinander unabhängiger Daten erhalten wurde. Dabei wird die Änderung der freien Enthalpie ΔG_r^{\oplus} in kinetischen Experimenten gemessen, die Charge-Transfer-Energien $\Delta h\nu_{CT}$ werden aus Absorptionsspektren abgeleitet. Die Änderung der Solvatation des Organometalldonors ist gleich der Differenz zwischen seinem Gasphasenionisationspotential I_D und seinem Oxidationspotential E_{ox}^0 in Lösung, denn der Beitrag des Elektronenacceptors wird durch das komparative Verfahren für ΔG_s eliminiert.

Im folgenden wird die Verallgemeinerte Freie-Enthalpie-Beziehung für die Elektronenübertragung, wie sie beispielsweise in Gleichung (37) formuliert ist, mit dem Akronym FERET (Free Energy Relationship for Electron Transfer) bezeichnet.

Lassen Sie uns nun die Charge-Transfer-Formulierung in Schema 6 einen Schritt weiter führen und uns fragen, ob photochemische und thermische Aktivierung eines EDA-Komplexes tatsächlich zur gleichen Gesamtreaktion führen können. Ein besonders lehrreiches Beispiel ist die Wechselwirkung von Alkylmetallverbindungen mit Tetracyanethylen [Gl. (39)–(41)], bei der der geschwindigkeitsbe-



stimmende Schritt der Adduktbildung durch Gleichung (40) gegeben ist^[27,30]. Wir fanden, daß photochemisch das gleiche 1:1-Addukt gebildet wird, wenn bei $-35^\circ C$ gezielt in die CT-Absorptionsbande ($\lambda_{max} = 440 \text{ nm}$) eingestrahlt wird [Gl. (42)].



Bei dieser niedrigen Temperatur ist der thermische Prozeß [Gl. (40), (41)] zu langsam, um konkurrieren zu können. Daher zeigen die beobachteten Quantenausbeuten nahe 1 zusammen mit den für den thermischen und den photochemischen Prozeß gleichen Selektivitäten, daß in (40) und (42) das gleiche Ionenpaar als Zwischenstufe auftritt^[27]. Eine solche direkte Beziehung zwischen der thermischen Elektronenübertragung ($\lg k$) und der Charge-Transfer-Aktivierung ($h\nu_{CT}$) gibt Abbildung 13 graphisch wieder,

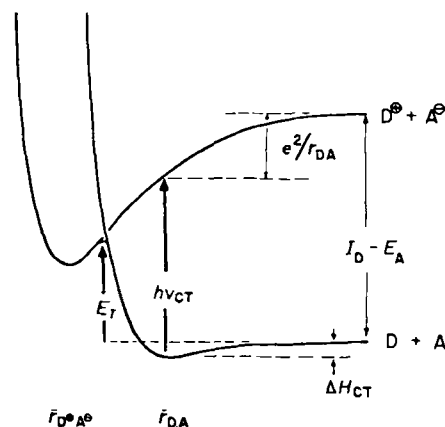


Abb. 13. Qualitativer Zusammenhang zwischen thermischer (E_T) und photochemischer ($h\nu_{CT}$) Aktivierung der Elektronenübertragung ausgehend vom Charge-Transfer-Komplex.

wobei die Ionenpaarbildungsenergien des vertikalen und des adiabatischen Prozesses einfach als elektrostatische Terme dargestellt sind. Damit verknüpft FERET (37) die Geschwindigkeit der Elektronenübertragung direkt mit der CT-Übergangsenergie des EDA-Komplexes und der Solvatationsenergie des Ionenpaares.

Da FERET in der Form von (37) nur von begrenzter physikalischer Aussagekraft ist, ersetzen wir den Charge-Transfer-Term $\Delta h\nu_{CT}$ durch sein Äquivalent aus Gleichung (35) [Gl. (43)]^[31].

$$\Delta G_r^{\oplus} = \Delta I_D + \Delta w_p^* + \Delta G_s \quad (43)$$

FERET (43) ist eine direkte Darstellung der Elektronenübertragungsgeschwindigkeiten $\lg k/k_0$ als einfache Kombination elektronischer (ΔI_D), sterischer (Δw_p^*) und lösungsmittelabhängiger Terme (ΔG_s). Alternativ kann FERET (43) gemäß (44) über $\Delta G_r^0 = \Delta I_D + \Delta G_s$ ausgedrückt

$$\Delta G_r^{\oplus} = \Delta G_r^0 + \Delta w_p^* \quad (44)$$

werden. FERET (44) beschreibt Elektronenübertragungsgeschwindigkeiten durch eine Kombination aus der Änderung der Freien Enthalpie [d.h. $\Delta G^0 = F(E_{\text{ox}}^0 + E_{\text{red}}^0)$] und der des Arbeitsterms des Ionenpaars Δw_p^* .

FERET (37) sowie die Weiterentwicklungen (43) und (44) unterstreichen die starke energetische Ähnlichkeit zwischen dem CT-angeregten Zustand (d.h. dem photochemisch erzeugten Ionenpaar $[D^{\oplus}, A^{\ominus}]^*$) und dem Übergangszustand (oder dem adiabatischen Ionenpaar $[D^{\oplus}, A^{\ominus}]_s$).

Die empfindliche Balance zwischen elektronischen oder polaren Effekten ΔI_D , dem sterischen Effekt Δw_p und der Solvatationsenergie ΔG_s bedingt damit die Reaktivität von Elektronendonoren, insbesondere hinsichtlich Änderungen des Lösungsmittels. Zudem leitet sich die Vorhersage von Elektronenübertragungsgeschwindigkeiten auf natürliche Art aus den Eigenschaften sowohl der Reaktanten in der Gasphase (I_D, E_A) und in Lösung ($E_{\text{ox}}^0, E_{\text{red}}^0$) als auch der Produkte (G_s, w_p) ab. Von besonderer Bedeutung ist dabei, daß all diese Energiebeiträge experimentell bestimmbare Größen sind.

Um die Aussagekraft der Verallgemeinerten Freien-Enthalpie-Beziehung zu prüfen, werden wir sie im folgenden auf wichtige offene Fragen in einigen grundlegenden organischen und metallorganischen Reaktionen anwenden.

4. Anwendungen von FERET auf organische und metallorganische Systeme

Die chemischen Reaktionen (1)–(7) sind allesamt Reaktionen, in denen EDA-Komplexe als kurzlebige Zwischenstufen der aus den Reaktanten gebildeten Donor-Acceptor-Paare beobachtet wurden^[5, 21]. Folglich können die relevanten Charge-Transfer-Daten, wie anschließend im einzelnen beschrieben, auf die Verallgemeinerte Freie-Enthalpie-Beziehung für die Elektronenübertragung [Gl. (37), (43) und (44)] angewendet werden.

4.1. Aromatische Substitution mit Elektrophilen

Die Halogenierung und die Mercurierung sind, wie aus den Unterschieden in den relativen Reaktivitäten substituierter Arene gegenüber Br_2 und $\text{Hg}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ in Abbildung 14 hervorgeht, recht unterschiedliche Beispiele für elektrophile aromatische Substitutionen, und jede mecha-

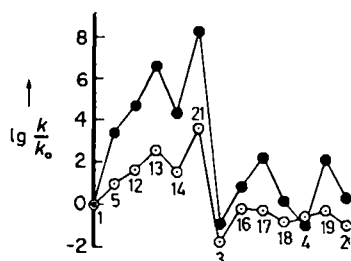


Abb. 14. Reaktivitäten von Arenen bei der Mercurierung (○) und der Bromierung (●) relativ zur Reaktivität von 1 = Benzol. Folgende substituierten Arene wurden untersucht: 3 = ClC_6H_5 , 4 = BrC_6H_5 , 5 = MeC_6H_5 , 12 = $o\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4$, 13 = $m\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4$, 14 = $p\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4$, 16 = $o\text{-ClMeC}_6\text{H}_4$, 17 = $m\text{-ClMeC}_6\text{H}_4$, 18 = $p\text{-ClMeC}_6\text{H}_4$, 19 = $m\text{-BrMeC}_6\text{H}_4$, 20 = $p\text{-BrMeC}_6\text{H}_4$, 21 = 1,3,5- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_3$ [33].

nistische Beschreibung der elektrophilen aromatischen Substitution muß diese durch Variation des Elektrophils hervorgerufenen Unterschiede erklären können^[32]. Weiterhin muß sie, wenn sie allgemeingültig und für Vorhersagen geeignet sein soll, den Aktivierungsprozeß der elektrophilen aromatischen Substitution mit einer experimentell überprüfbar Vorstellung beschreiben. Es sei nun gezeigt, wie die Charge-Transfer-Formulierung Aussagen über den Übergangszustand der elektrophilen Substitution ermöglicht, insbesondere im Hinblick auf die Bedeutung der ρ -Werte und der Lösungsmittelleffekte. Die CT-Formulierung liefert außerdem einen einzigartigen Einblick in den Ursprung der Isomerenverhältnisse der Produkte.

4.1.1. Charge-Transfer-Korrelation

Der Zusammenhang zwischen den relativen Reaktivitäten verschiedener Arene bei der elektrophilen Substitution und den CT-Übergangsenergien ist in Abbildung 15 dargestellt^[33]. Für die Mercurierung, die Bromierung und die Chlorierung resultiert eine gleichermaßen gute lineare Korrelation. Darüber hinaus findet man in so verschiedenen Lösungsmitteln wie Dichlormethan, Essigsäure und Trifluoressigsäure denselben Zusammenhang. Da die Koordinateneinteilung in Abbildung 15 so gewählt wurde, daß für

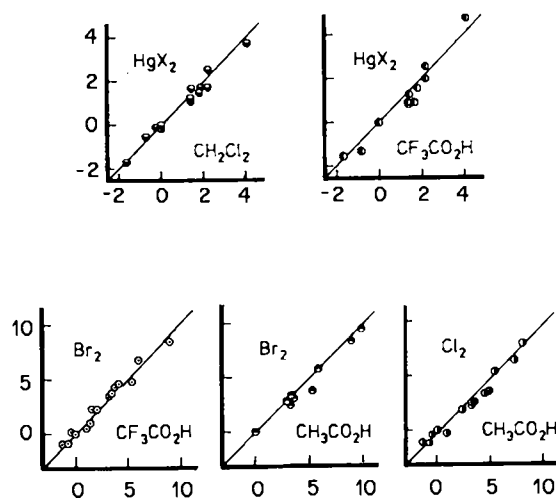


Abb. 15. Korrelation der relativen Reaktivitäten von Arenen bei der Mercurierung und der Halogenierung in verschiedenen Lösungsmitteln mit den CT-Übergangsenergien aus [33]. Die Geraden wurden willkürlich mit der Steigung 1 gezeichnet, um die Übereinstimmung mit Gleichung (45) zu zeigen. Ordinaten: $\lg k/k_0$; Abszissen: CT-Übergangsenergien in Einheiten von $-\Delta h\nu_{\text{CT}}/(2.3 RT)$; $X^{\ominus} = \text{F}_3\text{CCO}_2^-$.

alle Ausgleichsgeraden die Steigung 1 resultiert, würden alle experimentellen Punkte, wenn sie in eine einzige Abbildung eingetragen würden, auf einer einzigen Geraden liegen. Dies entspricht der linearen Freien-Enthalpie-Beziehung von Gleichung (45), die auf jede elektrophile Substitution anwendbar ist.

$$\lg \frac{k}{k_0} = - \frac{\Delta h\nu_{\text{CT}}}{2.3 RT} \quad (45)$$

4.1.2. Lösungsmittelleffekte

Gleichung (45) ist ein Spezialfall von FERET (37) für Substitutionen an Arenen, vorausgesetzt die relative Solvationsenthalpieänderung ΔG_s für die Donorkomponente in Gleichung (37) ist gleich Null. Um dies nachzuweisen, ist eine unabhängige Messung der Lösungsmittelleffekte erforderlich. Wegen des vergleichenden Vorgehens, das zur Ableitung von Gleichung (45) angewendet wurde, müssen nur die relativen Veränderungen in der Solvation des aromatischen Kations in Betracht gezogen werden, denn die Beiträge des Elektrophils kürzen sich heraus. Unter diesen Umständen ist der Unterschied in der Freien Solvationsenthalpie des Kations durch die Differenz zwischen dem Gasphasenionisationspotential des Arens [Gl. (46)] und der Änderung seiner Freien Enthalpie bei der Oxidation in Lösung [Gl. (47)] gegeben.



Die Korrelation des Standard-Oxidationspotentials E_{ox}^0 aromatischer Kohlenwasserstoffe mit den Ionisationspotentialen in der Gasphase I_D zeigt Abbildung 16^[34]. Die Ausgleichsgerade wird durch Gleichung (48) beschrieben.

$$E_{ox}^0 = 0.71 I_D - 3.68 \quad (48)$$

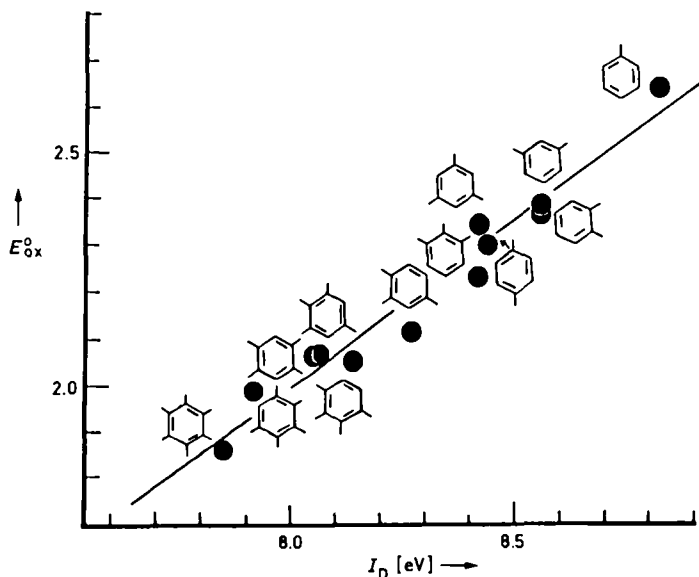


Abb. 16. Korrelation der Standard-Oxidationspotentiale E_{ox}^0 (in V gegen NHE) von Methylbenzolen mit deren vertikalen Ionisationspotentialen I_D .

Der Korrelationskoeffizient von 0.975 ist hinreichend groß (insbesondere da er 12 Verbindungen umfaßt), um für eine lineare Korrelation zwischen E_{ox}^0 und I_D eine Sicherheit von >99.9% zu liefern. So ist das Ergebnis einer unabhängigen Messung des Struktureinflusses auf die Solvation aromatischer Kationen in der Tat mit der FERET-Vorhersage (45) für $\Delta G_s \approx 0$ in Einklang. Da also die Solvation der Aren-Kationen als ziemlich konstant angenommen werden kann, folgt aus dem vergleichenden Vorgehen von Gleichung (45), daß das vertikale und das adia-

batische Ionenpaar in Schema 6 als gleichwertig betrachtet werden können.

Wird das polare Ionenpaar $[\text{Aren}^+, A^-]$ als Modell für den Übergangszustand der elektrophilen aromatischen Substitution herangezogen, läßt sich der – trotz einer starken Korrelation mit dem σ^+ -Parameter – geringe Solvens-einfluß auf die relativen Reaktivitäten von Arenen einfach verstehen^[35]. Die absoluten Geschwindigkeiten elektrophiler aromatischer Substitutionen sind ebenfalls mit der Ionenpaarsolvatation korreliert. Beispielsweise ist die Solvationsenthalpie aromatischer Kationen in Trifluoressigsäure etwa 4.6 kcal mol⁻¹ größer als in Acetonitril, was dem Unterschied in E_{ox}^0 in diesen Lösungsmitteln entspricht. Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion zweiter Ordnung für die Chlorierung von Benzol ist in Trifluoressigsäure ($k = 7 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 25°C) 1700mal größer als in Acetonitril. Diese Steigerung der Geschwindigkeit entspricht einer Abnahme der Freien Aktivierungsenthalpie um 4.4 kcal mol⁻¹, was gut mit dem oben genannten Unterschied in den Solvationsenthalpien übereinstimmt. Auch wenn eine derart gute Übereinstimmung zufällig sein könnte, unterstreicht sie die Bedeutung der Solvation bei der Beschreibung von Lösungsmittelleinflüssen auf die absoluten Geschwindigkeiten elektrophiler aromatischer Substitutionen.

4.1.3. Bedeutung von FERET für andere lineare Freie-Enthalpie-Beziehungen

Die Charge-Transfer-Formulierung der elektrophilen aromatischen Substitution führt zur Annahme eines Ionenpaars als Übergangszustand. Nun soll der Zusammenhang zwischen FERET und früheren Freien-Enthalpie-Beziehungen, die für elektrophile aromatische Substitutionen entwickelt wurden, untersucht werden.

Zuerst sei die wohlbekannte, auf σ^+ -Substituentenkonstanten beruhende Korrelation (49) betrachtet^[36]. Da zur

$$\lg \frac{k}{k_0} = \rho \sigma^+ \quad (49)$$

Reaktionskonstante ρ eine Vielfalt physikalischer Interpretationen existiert, war unser Hauptanliegen, ρ aus den CT-Daten abzuleiten. Es wurde für eine Reihe von Elektrophilen und π -Acceptoren gezeigt, daß die CT-Übergangsennergien $h\nu_{CT}$ linear mit dem Ionisationspotential I_D des Arendonors variieren^[5]. Die relative Änderung, wie sie durch vergleichendes Vorgehen erhalten wurde, zeigt Gleichung (50), wobei die Steigung α_A ein Charakteristikum für das

$$\frac{\Delta h\nu_{CT}}{\Delta I_D} = \alpha_A \quad (50)$$

Elektrophil oder den π -Acceptor ist und von ca. 0.3 für $\text{Hg}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ über 0.6 für 1,2,4,5-Benzoltetracarbonitril und Cl_2 , 0.7 für Br_2 und Maleinsäureanhydrid sowie 0.8 für Tetracyanethylen bis 1.0 für Chloranil variiert. α_A überschreitet niemals den Wert 1. Die lineare Freie-Enthalpie-Beziehung zwischen ΔI_D und σ^+ [Gl. (51)] wurde aus den

$$\Delta I_D = -20.4 \sigma^+ \quad (51)$$

Daten von ungefähr 50 mono- und disubstituierten Benzolen abgeleitet^[33].

Die Kombination der Gleichungen (45), (50) und (51) liefert Gleichung (52). Mit anderen Worten, der vom

$$\lg \frac{k}{k_0} = -16\alpha_A \sigma^+ \quad (52)$$

Elektrophil abhängige Wert ρ [Gl. (49)] ist direkt mit der Steigung der Korrelation von $\Delta h\nu_{CT}$ und ΔI_D korreliert [Gl. (53)].

$$\rho = -16\alpha_A \quad (53)$$

Da $0 < \alpha_A < 1$ gilt, sagt Gleichung (53) voraus, daß ρ nicht kleiner als -16 werden kann. In der Tat gibt es unseres Wissens in der Literatur keine Beispiele für elektrophile aromatische Substitutionen mit $\rho < -16$. Darüber hinaus konnten die ρ -Werte für die Bromierung ($\rho = -12.1$) und die Chlorierung ($\rho = -10.0$) leicht aus den CT-Daten über (50) und (53) erhalten werden: Mit den α_A -Werten für Bromkomplexe (0.7) und Chlorkomplexe (0.6) ergeben sich ρ -Werte von -11 bzw. -9.6 . Auch der ρ -Wert für die Mercurierung (-5.7) stimmt mit dem auf $\alpha_A = 0.3$ basierenden berechneten Wert (-5) gut überein. Damit können die sonst nicht vorhersagbaren Absolutwerte von ρ durch Anwendung von Gleichung (53) für viele Elektrophile unabhängig bestimmt werden.

4.1.4. Variationen im Arbeitsterm

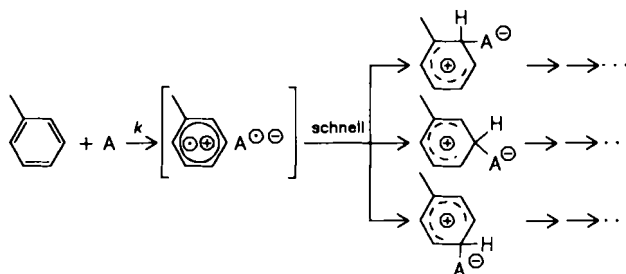
Vorausgesetzt, der mittlere Abstand r_{DA} in einer Reihe von Arenen bliebe gleich, so sollten die Logarithmen der relativen Reaktivitäten gemäß Gleichung (45) proportional zur Differenz der Ionisationspotentiale sein, d.h. $\lg k/k_0 = -\Delta I_D/(2.3 RT)$, da $\Delta h\nu_{CT}$ aufgrund von Gleichung (35) einfach gleich ΔI_D wäre. Die Auftragung von $\Delta I_D/(2.3 RT)$ gegen die Logarithmen der relativen Reaktivitäten der Arene bei Bromierung und Mercurierung zeigt jedoch eine weite Streuung. Aus dem Fehlen jeglicher klaren Korrelation folgt, daß charakteristische Donoreigenschaften der Arene (z.B. ΔI_D) allein nicht hinreichend sind, um die Unterschiede in den Arenreaktivitäten bei der Mercurierung und der Bromierung zu erklären. Damit zeigt die lineare Korrelation zwischen $\lg k/k_0$ und $\Delta h\nu_{CT}$ in Abbildung 15, daß der Arbeitsterm w_p nicht konstant ist. Um die Effekte der Variation von w_p zu bestimmen, differenzieren wir Gleichung (34), um so die Steigung der Korrelation von $h\nu_{CT}$ und I_D gemäß Gleichung (54) zu erhalten.

$$\alpha_A = \frac{\partial(h\nu_{CT})}{\partial I_D} = 1 + \frac{\partial w_p}{\partial I_D} \quad (54)$$

Da die Wechselwirkung zwischen Aren^\oplus und A^\ominus anziehend ist, ist der Arbeitsterm w_p negativ und nimmt mit der mittleren Entfernung r_{DA} zu. Ein solcher Anstieg von r_{DA} ist im allgemeinen mit einer Abnahme des I_D -Wertes des Arens verknüpft. Daher ist der Term $\partial w_p/\partial I_D$ negativ und führt zu α_A -Werten kleiner als 1. Weil der Arbeitsterm w_p vom Elektrophil abhängig ist [Gl. (34)], muß dies auch für $\partial w_p/\partial I_D$ gelten; dies wird durch die unterschiedlichen α_A -Werte belegt^[37].

4.1.5. Charge-Transfer-Mechanismus der aromatischen Substitution; der Zerfall des Ionenpaares und die Isomerenverteilung der Produkte

Die unterschiedlichen *meta/para*-Verhältnisse in den Produkten der Mercurierung, Halogenierung, Thallierung und Nitrierung monosubstituierter Benzole PhZ können in zwei Gruppen zusammengefaßt werden, je nachdem ob überwiegend *para*- ($Z = X$) oder *meta*-Produkte ($Z = Y$) entstehen. Solche steuernde Effekte der Substituenten X und Y werden gemeinhin über induktive und sterische Effekte sowie über Resonanzphänomene erklärt, wobei deren jeweilige Kombination oft ein wenig willkürlich ist^[38]. Beispielsweise werden die Halogene F, Cl, Br und I aufgrund der Position ihrer Hammett-Konstanten auf der σ_p^0 -Skala und der geringen Reaktivität der Halogenbenzole als elektronenziehende Substituenten eingestuft. Dennoch entstehen aus Halogenbenzolen wie aus den reaktiveren Alkyl- und Hydroxybenzolen überwiegend die *para*-disubstituierten Derivate. Diese Unregelmäßigkeiten führten zu ziemlich unbefriedigenden ad-hoc-Erklärungen^[39]. Aus dem polaren Ionenpaar $[\text{Aren}^\oplus, \text{A}^\ominus]$ als Modell des Übergangszustands resultiert eine Trennung von geschwindigkeitsbestimmendem und produktbildendem Schritt, so daß die Probleme beim Versuch, Reaktivitäten und steuernde Effekte zu vereinbaren, vermieden werden. Denn der geschwindigkeitsbestimmende Aktivierungsprozeß ist, wie in Abschnitt 3 beschrieben, die Bildung des Ionenpaares, und die Produktverteilung wird durch den Zerfall des Ionenpaares bestimmt (Schema 7).



Schema 7. Elektrophile aromatische Substitution über ein polares Ionenpaar.

Das Ionenpaar ist durch Lokalisierung der ungepaarten Elektronen an den potentiellen Anknüpfungspunkten auf die Bindungsbildung vorbereitet. Unter diesen Umständen wäre die wahrscheinlichste Bindungsbildung die an den Ringkohlenstoffatomen mit der höchsten Spindichte für das ungepaarte Elektron. Im Benzol-Kation befindet sich das ungepaarte Elektron in den entarteten e_{1g} -HOMOs, die mit S (für das symmetrische, b_1) und A (für das antisymmetrische, a_2) bezeichnet werden (Abb. 17). Die Spindichte des ungepaarten Elektrons in diesem Niveau ist an allen sechs Kohlenstoffzentren $1/6$. Das S-Orbital hat eine große Spindichte in den Positionen 1 und 4, durch die eine Knotenebene des A-Orbitals geht. Die Einführung eines Substituenten in Benzol beseitigt die Entartung der beiden Orbitale – ein elektronenschiebender Substituent X hebt das S-Orbital an, ein elektronenziehender Substituent Y senkt es ab, wie im Energieniveau-Diagramm von Abbildung 17 gezeigt ist. Diese Zuordnung wurde durch die Analyse der ESR-Spektren vieler aromatischer Radikal-

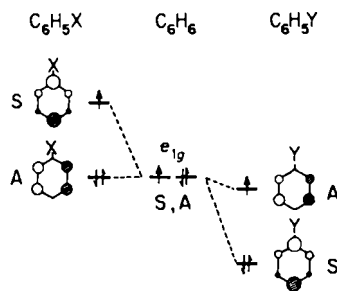


Abb. 17. Energieniveau-Diagramm zur Wirkung von Substituenten auf das HOMO der Kationen von Arenen. X = elektronenschiebender, Y = elektronenziehender Substituent.

ionen bestätigt. Als Ergebnis ist festzuhalten, daß sich die Spindichten in den *para*- und *meta*-Positionen aromatischer Kationen merklich unterscheiden, je nachdem ob es X- oder Y-substituierte Kationen sind. In PhX ist S das HOMO, und die Spindichte in der *para*-Position ist erhöht, die in der *meta*-Position erniedrigt. In PhY ist A das HOMO, so daß das Umgekehrte gilt. Um die Spindichten zur Vorhersage von Isomerenverteilungen nutzen zu können, unterteilen wir die Substituenten in X- und Y-Typen. Das übliche Verfahren beruht jedoch auf einigen kinetischen Eigenschaften wie den Hammett-Konstanten σ , die aus den relativen Reaktivitäten k/k_0 abgeleitet werden; es wird daher durch die in Abschnitt 4.1.4 beschriebenen Veränderungen von r_{DA} beeinflusst und ist deshalb kein angemessenes Kriterium. Wir verwenden dagegen einen direkteren Indikator für Elektronenschub und Elektronenzug durch X- bzw. Y-Substituenten, der auf dem Ionisationspotential eines substituierten Benzols relativ zu Benzol basiert. Wir definieren also die charakteristische elektronische Eigenschaft eines Substituenten (elektronenschiebend oder -ziehend) über die HOMO-Energie anstatt über die Reaktivität. Auf dieser Grundlage könnte die *para/meta*-Verteilung einfach aus den Ionisationspotentialen der monosubstituierten Benzole vorhergesagt werden (Tabelle 3).

Tabelle 3. Isomerenverteilung bei der elektrophilen aromatischen Substitution an monosubstituierten Benzolen, vorhergesagt aus deren Ionisationspotentialen.

Substituent	I_D	Isomerenverteilung
X	PhX < PhH	<i>para</i> > <i>ortho</i> > <i>meta</i>
Y	PhY > PhH	<i>meta</i> > <i>ortho</i> > <i>para</i>

Diese Vorhersage wird durch Abbildung 18 schön bestätigt, in der die aus einer Vielzahl von elektrophilen aromatischen Substitutionen erhaltenen Anteile an *para*- und *meta*-Isomeren gegen das Ionisationspotential der monosubstituierten Benzole aufgetragen sind. Vier Aspekte aus Abbildung 18 sind besonders wichtig: 1. Keines der monosubstituierten Benzole liefert *para*- und *meta*-Produkt in vergleichbaren Anteilen, vielmehr können alle recht sauber einer der beiden Kategorien (überwiegend *para*- bzw. überwiegend *meta*-Produkt) zugeordnet werden. 2. Die Produktverteilungen sind einzig durch das Ionisationspotential der Arene bestimmt und damit mehr oder weniger unabhängig vom Elektrophil. 3. Die Halogensubstituenten F, Cl, Br und I können eindeutig den elektronenschiebenden

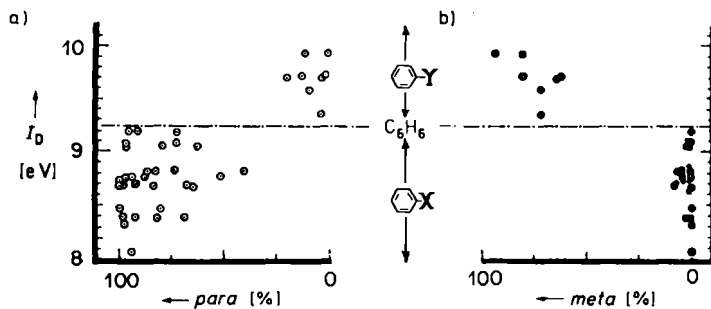
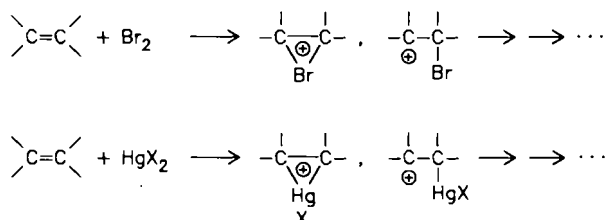


Abb. 18. Anteile an a) *para*-, b) *meta*-disubstituierten Produkten aus monosubstituierten Benzolen mit elektronenschiebenden (X) und elektronenziehenden (Y) Substituenten, wobei die Zuordnung eines Substituenten zu X oder Y auf dem Ionisationspotential des monosubstituierten Benzols verglichen mit dem von Benzol beruht. Untersucht wurden elektrophile Nitrierungen, Bromierungen, Mercurierungen und Thallierungen. Die Daten stammen aus [33]. Man beachte, daß F, Cl, Br und I ($I_D = 9.18, 9.08, 9.05$ bzw. 8.67 eV) X-Substituenten sind.

Gruppen X zugeordnet werden, und es bedarf keiner ad-hoc-Erklärung für die bei den Halogenbenzolen erhaltene Isomerenverteilung. 4. Am wichtigsten ist aber, daß der Übergang von *para*-dirigierenden zu *meta*-dirigierenden Substituenten und umgekehrt, der bei Benzol stattfindet ($I_D = 9.23$ eV), diskontinuierlich ist. All diese Phänomene sind exakt in Einklang mit den Vorhersagen von Tabelle 3 und Abbildung 17. Während die ersten drei auch auf der Grundlage herkömmlicher Argumente erklärt werden konnten, war das für das vierte Phänomen kaum möglich. Gemäß Abbildung 17 ist die Diskontinuität der Isomerenverteilung bei Benzol auf die Aufspaltung der entarteten e_{1g} -Orbitale durch Einführung eines Substituenten zurückzuführen. Es sei darauf hingewiesen, daß eine solche Aufspaltung schon aus kleineren Störungen wie dem bloßen Austausch von Wasserstoff gegen Deuterium erwachsen kann. Diese extreme Empfindlichkeit wird eindrucksvoll durch die bemerkenswerte Ungleichheit der Protonenaufspaltung schon im ESR-Spektrum des Monodeuteriobenzol-Radikals unterstrichen^[40].

4.2. Addition von Elektrophilen an Olefine

Die elektrophile Addition an Olefine ist eine der am besten untersuchten organischen Reaktionen, und die Natur des Übergangszustands und der reaktiven Intermediate ist von beträchtlichem Interesse^[41]. Insbesondere die Bromierung [Gl. (1)] und die Oxymercurierung [Gl. (2)] von Olefinen wurden ausgiebig untersucht, und die allgemein anerkannten Mechanismen weisen für beide Reaktionen ähnliche Intermediate auf (Schema 8): π -Komplexe (Bromonium- und Mercuronium-Ionen) und σ -Komplexe (Carbenium-Ionen).



Schema 8. Mechanismusvergleich für die Bromierung und Oxymercurierung von Olefinen.

Trotzdem unterscheiden sich die Reaktivitäten der Olefine bei Bromierung und Mercurierung signifikant (Abb. 19). Beispielsweise steigt die Geschwindigkeit der Bromierung mit zunehmender Methylsubstitution an der Doppelbindung an, während die Mercurierung eine entgegengesetzte Tendenz zeigt (12 und 13 in Abb. 19). Die Reaktivitätsmuster der Olefine für die beiden Reaktionen sind eindeutig verschieden – die Trends sind im allgemeinen entgegengesetzt. Die relative Geschwindigkeit der Bromierung nimmt mit der Donoreigenschaft des Olefins, defi-

nucleophile Angriff (vor allem durch ein Solvensmolekül), bei der Bromierung die Komplexbildung – erklärt. Im allgemeinen wurde eine Kombination elektronischer, sterischer und Lösungsmittelleffekte zur Erklärung der Trends in der Olefinreaktivität herangezogen. Bisher gab es keine allgemeingültige mechanistische Formulierung, und die Analyse der reaktiven Zwischenstufen half bei der Erklärung der signifikanten Unterschiede auch nicht.

4.2.1. Charge-Transfer-Korrelation

Die relative Reaktivität von Olefinen bei der elektrophilen Bromierung, bezogen auf 1-Penten als Referenz (k_0), wird in Abbildung 20a direkt mit der relativen Reaktivität bei der Oxymercurierung verglichen^[42]. Die „Schrotkugeln“-Verteilung der Datenpunkte läßt auf keine Korrelation zwischen diesen beiden elektrophilen Prozessen schließen. Wenn jedoch der Arbeitsterm [unabhängig ermittelt aus den CT-Spektren als Δw_p^* gemäß Gl. (35)] auf einfache Weise in die relative Reaktivität einbezogen wird, resultiert die in Abbildung 20b dargestellte bemerkenswerte Transformation der Daten. Der lineare Zusammenhang in Abbildung 20b wird durch Gleichung (55) beschrieben.

$$\left(\ln \frac{k}{k_0} + \frac{\Delta w_p^*}{RT} \right)_{\text{Br}_2} = \left(\ln \frac{k}{k_0} + \frac{\Delta w_p^*}{RT} \right)_{\text{HgX}_2} \quad (55)$$

Mit anderen Worten, wenn die Arbeitsterme für die Olefin-Brom- und die Olefin-Quecksilber(II)-Wechselwirkung einbezogen werden, sind die relativen Reaktivitäten von Olefinen bei der elektrophilen Bromierung und Mercurierung identisch. Wir interpretieren eine solche völlig neuartige Beziehung als Bestätigung dafür, daß an diesen scheinbar so unterschiedlichen Prozessen verwandte Übergangszustände beteiligt sind [siehe Gl. (43) oder (44)]. Als logische Konsequenz daraus sollten die relativen Reaktivitäten für die Bromierung und die Oxymercurierung von Olefinen ohne sterische Unterschiede gleich sein. In der Tat zeigen *para*-substituierte Styrole etwa gleiche Reaktivitätstrends für die Bromierung und die Oxymercurierung^[43].

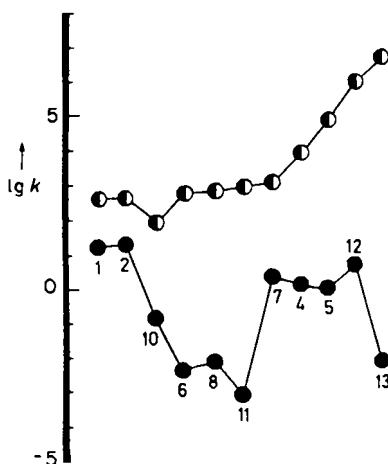


Abb. 19. Vergleich der Reaktivitäten verschiedener Olefine in Methanol bei der Oxymercurierung mit $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ (●) und bei der elektrophilen Bromierung (○) [42]. 1 = 1-Penten, 2 = 1-Hexen, 4 = Cyclohexen, 5 = Cyclohepten, 6 = Cycloocten, 7 = Styrol, 8 = (Z)-Methylstyrol, 10 = 3,3-Dimethyl-1-buten, 11 = (E)-4,4-Dimethyl-2-penten, 12 = 2-Methyl-2-buten, 13 = 2,3-Dimethyl-2-buten.

niert über dessen Ionisationspotential, zu. Die relativen Geschwindigkeiten der Oxymercurierung wiederum sind mit denen der Bromierung nur wenig und mit den Ionisationspotentialen der Olefine überhaupt nicht korreliert – das elektronenreichste Olefin, 2,3-Dimethyl-2-buten (13 in Abb. 19), reagiert beträchtlich langsamer als die Referenzsubstanz 1-Penten (1 in Abb. 19). Solche Diskrepanzen wurden durch unterschiedliche geschwindigkeitsbestimmende Schritte – bei der Mercurierung entweder die Bildung des π - oder des σ -Komplexes oder der anschließende

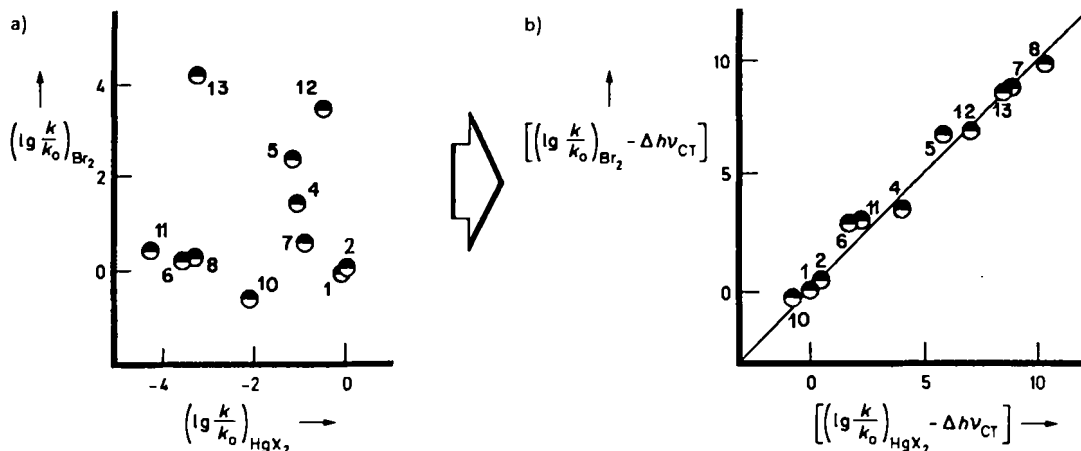


Abb. 20. Direkter Vergleich der relativen Reaktivitäten von Olefinen bei der Oxymercurierung (Abszisse) und der Bromierung (Ordinate) a) ohne, b) mit Berücksichtigung der sterischen Effekte. Die Gerade wurde willkürlich mit der Steigung 1 gezeichnet, um die Übereinstimmung mit Gleichung (55) deutlich zu machen. Olefine wie in Abbildung 19 [42].

4.2.2. Die Verwandtschaft von Bromierung und Oxymercurierung im Rahmen von FERET

Daß die quantitative Beziehung in Gleichung (55) erfolgreich die elektrophile Bromierung und die Oxymercurierung verknüpft, ist, wie Schema 6 allgemein zeigt, eine direkte Konsequenz aus FERET. Damit ist die experimentelle Korrelation in Abbildung 20b mit den Arbeitstermen Δw_p^* äquivalent zu FERET (37) mit den CT-Energien $h\nu_{CT}$, denn aus Gleichung (35) folgt für eine bestimmte Reihe von Olefinen mit gemeinsamem ΔI_D

$$[\Delta w_p^*(Br_2) - \Delta w_p^*(HgX_2)] = [\Delta h\nu_{CT}(Br_2) - \Delta h\nu_{CT}(HgX_2)]$$

Die Gültigkeit der CT-Beziehung hängt von den Möglichkeiten zur Bestimmung des Arbeitsterms ab, der sich aus der Wechselwirkung von Olefin und Elektrophil, sei es Brom oder ein Quecksilber(II)-Derivat, ergibt. Dieser Ansatz unterscheidet sich deutlich von früheren Versuchen, die Reaktivität von Olefinen in elektrophilen Additionen zueinander in Beziehung zu setzen. Obwohl allgemein anerkannt ist, daß in linearen Freien-Enthalpie-Beziehungen sterische Effekte von polaren Effekten unterschieden werden können, ist der Ansatz überwiegend empirischer Natur^[44]. So wurden die Geschwindigkeitskonstanten für die Bromierung ausführlich unter dem Gesichtspunkt der polaren (σ^*) und sterischen (E_s) Parameter nach Taft analysiert; die relativen Beiträge der einzelnen Parameter sind dabei von den Substituenten und dem topologischen Muster an der Doppelbindung abhängig^[45]. Um jedoch bei einer ähnlichen Hammett-Taft-Analyse für die Oxymercurierung eine verlässliche Korrelation zu erhalten, waren Pritzkow et al.^[46] gezwungen, vier Parameter zu benutzen. Dagegen ergibt sich aus den experimentellen Daten durch einfache Anwendung der nach Gleichung (35) abgeschätzten sterischen Effekte zwanglos die direkte Beziehung zwischen elektrophiler Bromierung und Mercurierung (Abb. 20b).

4.3. Vergleich von aromatischer Substitution und Addition an Olefine

Der Begriff „elektrophile Reaktion“ ist eine wichtige pädagogische Grundlage der Organischen Chemie, insbesondere, da er sich auf Additionen an Olefine und auf aromatische Substitutionen bezieht^[47]. Es ist allgemein anerkannt, daß Olefine in einer Vielzahl elektrophiler Prozesse reaktiver sind als Arene. Obwohl experimentelle Daten, die direkte quantitative Vergleiche zwischen Olefin- und Arenreaktivität ermöglichen, selten sind, gibt es klare Hinweise auf dieses Problem unterschiedlicher Reaktivität. Beispielsweise verläuft die elektrophile Chlorierung von Benzol ($I_D = 9.23$ eV) in Essigsäure langsam mit einer Geschwindigkeitskonstanten k_2 von $1.54 \times 10^{-6} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, während 1-Buten, ein schwächerer Donor ($I_D = 9.63$ eV), sogar in unpolaren Lösungsmitteln viel schneller chloriert wird. k_2 für die elektrophile Mercurierung von Benzol mit $Hg(OAc)_2$ in Essigsäure ist $7.5 \times 10^{-7} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$; 1-Penten ($I_D = 9.52$ eV) dagegen reagiert mit $Hg(OAc)_2$ in Methanol mehr als 2×10^7 mal schneller als Benzol. Solche Reaktivitätsunterschiede und Lösungsmittelleffekte sind über die

konventionellen Mechanismen für elektrophile Prozesse schwierig quantitativ abzuschätzen. Die relativen Geschwindigkeiten einer Reihe elektrophiler Additionen und Substitutionen konnten erfolgreich mit den Donoreigenschaften substituierter Olefine und Arene, wie den auf den Taftschen σ^* - bzw. Brownschen σ^+ -Konstanten basierenden, verknüpft werden^[32, 41]. Tatsächlich ermöglichen diese linearen Freien-Enthalpie-Beziehungen ein tieferes Verständnis des Einflusses der Molekülstruktur auf die elektrophile Reaktivität. So erfolgreich diese empirischen Korrelationen für Alkene und Arene jeweils auch sind, haben sie doch nicht zu einer allgemeinen mechanistischen Formulierung der elektrophilen Reaktivität geführt^[48]; das heißt bisher wurde kein quantitatives Verständnis für den Zusammenhang zwischen Alken- und Arendonoren entwickelt, das die signifikanten Unterschiede in der Reaktivität gegenüber Elektrophilen allgemeingültig erklären könnte. Darüber hinaus gibt es keine quantitative Beschreibung der Lösungsmittelleffekte bei elektrophiler Addition und Substitution.

4.3.1. Charge-Transfer-Korrelation

Molekulares Brom ist ein ideales Elektrophil für mechanistische Studien, da es sowohl mit Olefinen als auch mit aromatischen Verbindungen leicht reagiert und die Reaktionen in einer großen Vielfalt von Lösungsmitteln mit meßbarer Geschwindigkeit ablaufen. Abbildung 21a entnehmen wir einen direkten Zusammenhang zwischen der Reaktivität von Alkenen und Arenen bei der elektrophilen Bromierung und den Charge-Transfer-Übergangsenergien ihrer EDA-Komplexe^[49]. Die beiden linearen, aber getrennten Korrelationen werden durch Gleichung (56) für die Arene und durch Gleichung (57) für die Alkene beschrieben.

$$\lg k_{Br_2, \text{Arene}} = -16 h\nu_{CT} + 55 \quad (56)$$

$$\lg k_{Br_2, \text{Alken}} = -4.1 h\nu_{CT} + 20 \quad (57)$$

Der Ausdruck für die Arene [Gl. (56)] verdient besondere Aufmerksamkeit, da die Steigung der Korrelation bemerkenswert nahe 1 ist, wenn $RT \lg k_{Br_2}$ und $h\nu_{CT}$ in den gleichen Energieeinheiten ausgedrückt werden [vgl. Gl. (45)]. Mit anderen Worten, die Reaktivität der Arene bei der elektrophilen Bromierung, ausgedrückt durch die Freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger = -RT \ln(k_{Br_2}/Z)$, entspricht direkt der Charge-Transfer-Energie des Aren-Brom-Komplexes [Gl. (58)].

$$\Delta G^\ddagger = h\nu_{CT} + \text{Konstante} \quad (58)$$

Jedoch gilt das, wie die Korrelation (57) zeigt, für die Alkenbromierung nicht. Diese Nichtanwendbarkeit von Gleichung (58) auf Alkene spiegelt sich in den großen Reaktivitätsunterschieden von Alkenen und Arenen selbst nach „Normierung“ auf die gleiche Donorfähigkeit wider. Beispielsweise ist Ethen, das Alken mit der geringsten Reaktivität, immer noch 50mal reaktiver als das reaktivste Arene Anisol, auch nach Abzug des beträchtlichen Unterschiedes von 32 kcal mol^{-1} in ihren CT-Donor-Fähigkeiten. Die CT-Übergangsenergie $h\nu_{CT}$ allein ist eindeutig nicht das geeignete Mittel, um die „Lücke“ in der elektro-

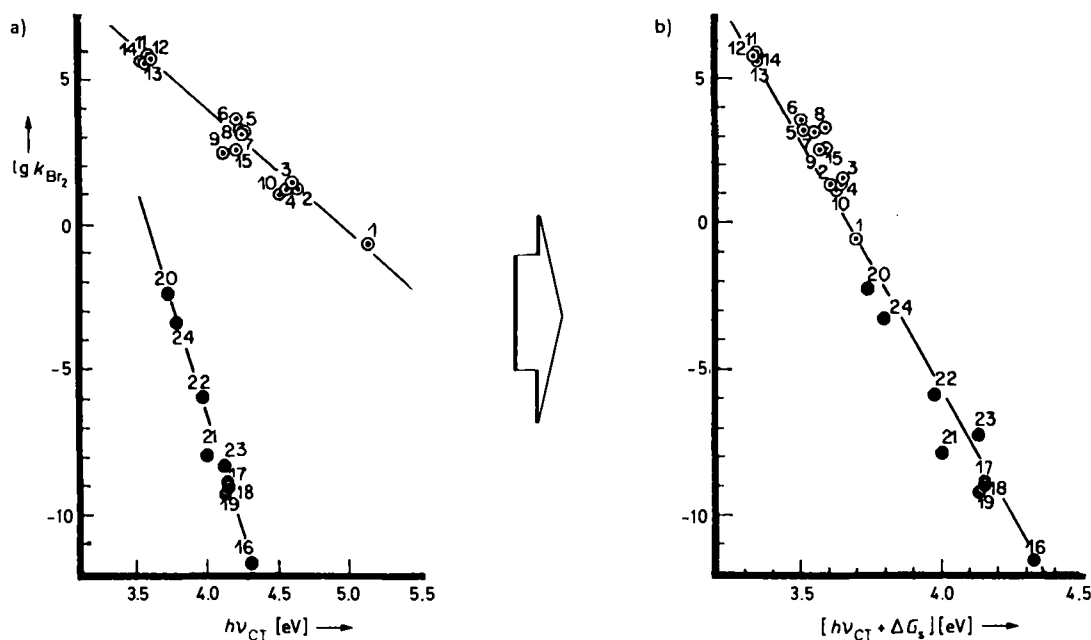


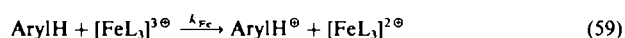
Abb. 21. a) Korrelation der Logarithmen der Geschwindigkeiten k_{Br_2} [$M^{-1} s^{-1}$] der elektrophilen Bromierung von Alkenen (○) und Arenen (●) mit den CT-Übergangsenergien ihrer Bromkomplexe. 1 = Ethen, 2 = Propen, 3 = 1-Buten, 4 = 1-Penten, 5 = Isobuten, 6 = 2-Methyl-1-buten, 7 = (Z)-2-Buten, 8 = (E)-2-Penten, 9 = (E)-4,4-Dimethyl-2-penten, 10 = 3,3-Dimethyl-1-buten, 11 = 2,3-Dimethyl-2-penten, 12 = 2,3-Dimethyl-2-buten, 13 = 2,3-Dimethyl-2-hexen, 14 = 2,3-Dimethyl-2-hepten, 15 = Cyclohexen, 16 = C_6H_6 , 17 = MeC_6H_5 , 18 = EtC_6H_5 , 19 = $iPrC_6H_5$, 20 = $MeOC_6H_5$, 21 = $o-Me_2C_6H_4$, 22 = $m-Me_2C_6H_4$, 23 = $p-Me_2C_6H_4$, 24 = 1,3,5- $Me_3C_6H_3$. b) Vereinheitlichte Korrelation durch FERET (60) [49]. Die Ausgleichsgerade hat die Steigung $-(2.3 RT)^{-1}$.

philen Reaktivität zwischen Alkenen und Arenen zu schließen. Lassen Sie uns zum Verständnis der Reaktivitätsunterschiede zwischen Alkenen und Arenen zur FERET-Formulierung in Schema 6 zurückkehren.

4.3.2. Gegenüberstellung der Solvatationsenthalpien von Aren- und Olefin-Kationen

Die Umwandlung der Alken-Brom- und Aren-Brom-EDA-Komplexe in ihre jeweiligen CT-angeregten Ionenpaare $[D^{\bullet}, A^{\bullet}]^*$ erfolgt gemäß Schema 6 mit minimalen Veränderungen in der Solvation. Daher entsprechen die aus den CT-Übergängen abgeleiteten relativen Donoreigenschaften der Alkene und Arene im wesentlichen denen in der Gasphase. Im Gegensatz dazu ist die thermische Aktivierung der elektrophilen Bromierung in Lösung ein adiabatischer Prozeß, in dem die Bildung des adiabatischen Ionenpaars $[D^{\bullet}, A^{\bullet}]$, mit großen Veränderungen in der Solvation einhergehen muß. Daher muß jeder Vergleich der Reaktivität von Arenen und Alkenen bei der elektrophilen Bromierung die Frage der Solvation eingehend berücksichtigen. Dabei genügt es, sich auf die mit der Donorkomponente verbundenen Solvatationsänderungen zu konzentrieren, da der Acceptor in beiden Systemen der gleiche ist (Brom). Tatsächlich müssen wir für den Prozeß in Lösung nur die Enthalpieänderung bei der Oxidation der Alken- oder Arenkomponente betrachten, wie sie durch die Standard-Oxidationspotentiale E_{ox}^{\bullet} gegeben ist. Für die Arene [siehe Gl. (47)] können sie durch cyclische Voltammetrie mit großer Potentialänderungsgeschwindigkeit an Mikroelektroden bestimmt werden. Die anodische Oxidation der meisten Alkene jedoch ist noch bei Scan-Geschwindigkeiten von $200\,000\text{ Vs}^{-1}$ infolge der kinetischen Instabilität der Radikalkationen irreversibel. Daher

können die Solvatationsenthalpien der kurzlebigen Alken- und Aren-Kationen nicht auf die gleiche Art gemäß Gleichung (38) bestimmt werden. Jedoch können sie aus den Freien-Enthalpie-Beziehungen für Elektronenübertragungen ermittelt werden, wie sie für die outer-sphere-Oxidation von Organometalldonoren mit Tris(phenanthrolin)-eisen(III) $[FeL_3]^{3+}$ [Gl. (18)] gelten. Tatsächlich weist eine detaillierte kinetische Studie der Oxidation einer Reihe von Arenen mit $[FeL_3]^{3+}$ den outer-sphere-Charakter des geschwindigkeitsbestimmenden Elektronenübertragungsschritts [Gl. (59)] nach^[50].



Damit kann die Freie-Enthalpie-Beziehung erster Ordnung nach Marcus benutzt werden, um die endergone treibende Kraft ΔG für Reaktion (59) zu ermitteln. Da Alken-oxidationen mit $[FeL_3]^{3+}$ ähnlich ablaufen, können die Unterschiede in der treibenden Kraft für Aren- und Alken-donoren aus den kinetischen Daten bestimmt werden^[49]. Dieses Verfahren läuft auf die Bestimmung der Solvatationsenthalpien aller Kationen relativ zu der eines Referenz-Kations hinaus. Wir wählten willkürlich die aromatischen Kationen als Referenz, da ihre Solvatationsenthalpie in Acetonitril für eine Reihe aromatischer Verbindungen (siehe Abb. 16) mit 2.0 eV recht konstant ist. Dann kann die Solvatationsenthalpie eines Alken-Kations relativ zu der eines aromatischen Kations unter isokinetischen Bedingungen, d. h. gleichen Reaktionsgeschwindigkeiten für die Oxidation $[\Delta G^{\bullet}(Alken) = \Delta G^{\bullet}(Aren)]$, abgeschätzt werden. Als relative Solvatationsenthalpie ΔG_s^{\bullet} eines Alken-Kations ergibt sich $\Delta G_s^{\bullet} = -\Delta I_D$. Die auf diese Weise erhaltenen ΔG_s^{\bullet} -Werte für eine Reihe von Alkenen enthält Tabelle 4. Die relativen Solvatationsenthalpien in Essig-

Tabelle 4. Relative Solvatationsenthalpien ΔG° kurzlebiger Alken-Kationen.

Alken	I_0 [eV]	MeCN	ΔG° [eV] in HOAc	(CHCl ₃) ₂
H ₂ C=CH ₂	10.52	1.69	1.45	0.98
H ₂ C=CHMe	9.74	1.21	1.04	0.70
H ₂ C=CHEt	9.63	1.13	0.97	0.66
H ₂ C=CH <i>n</i> Pr	9.52	1.07	0.92	0.62
H ₂ C=CMe ₂	9.24	0.89	0.77	0.52
H ₂ C=C(Me)Et	9.15	0.84	0.72	0.49
(Z)-MeCH=CHMe	9.12	0.82	0.71	0.48
(E)-MeCH=CHEt	9.04	0.77	0.66	0.45
(E)-MeCH=CH <i>n</i> Bu	8.91	0.73	0.48	0.42
H ₂ C=CH <i>n</i> Bu	9.45	1.03	0.89	0.60
Me ₂ C=C(Me)Et	8.21	0.27	0.23	0.16
Me ₂ C=CMe ₂	8.27	0.34	0.29	0.20
Me ₂ C=C(Me) <i>n</i> Pr	8.19	0.25	0.22	0.15
Me ₂ C=C(Me) <i>n</i> Bu	8.15	0.20	0.17	0.12
Cyclohexen	8.95	0.68	0.58	0.39

säure können aus den in Acetonitril erhaltenen Werten durch Anwendung des Born-Modells abgeschätzt werden^[49]. Sie sind zusammen mit den relativen Solvatationsenthalpien der Alken-Kationen in aprotischem Tetrachlorethan ebenfalls in Tabelle 4 aufgeführt. Es kann eine gewisse Korrelation zwischen der Veränderung der Solvatationsenthalpien der kurzlebigen Alken-Kationen und den Substituenten an der Doppelbindung festgestellt werden. Im allgemeinen nimmt die Solvatationsenthalpie mit der Zunahme der Zahl an Methylsubstituenten ab und nähert sich der der aromatischen Kationen. Damit spiegeln die Solvatationsenthalpien dieser kurzlebigen Kationen den Grad der Ladungsdelokalisierung wider^[51].

4.3.3. Vereinheitlichte Betrachtung des Übergangszustands der elektrophilen Bromierung von Olefinen und Arenen

Die Kenntnis der Solvatationsenthalpien kurzlebiger Kationen ermöglicht die Bestimmung der Donorfähigkeit von Alkenen und Arenen in Lösung aus den entsprechenden Daten für die Gasphase. Lassen Sie uns nun einen analogen Zusammenhang herstellen zwischen den durch CT-Anregung photochemisch erzeugten und den, wie im thermochemischen Cyclus in Schema 6 dargestellt, durch eine adiabatische Elektronenübertragung in Lösung gebildeten Ionenpaaren. Das Ausmaß, in dem die Bildung des solvatisierten Ionenpaars in Schema 6 mit der Aktivierungsbarriere ΔG° der elektrophilen Bromierung korreliert ist, drückt Gleichung (60) aus. (Man beachte, daß der Beitrag der Solvation der gemeinsamen Bromkomponente in der Konstante enthalten ist^[52].)

$$RT \ln k_{Br_2} = h\nu_{CT} + \Delta G^\circ + \text{Konstante} \quad (60)$$

Die Übereinstimmung von Gleichung (60) mit experimentellen Befunden zeigt Abbildung 21b, eine bemerkenswerte Umformung der getrennten Korrelationen für Alkene und Arene in Abbildung 21a. Anders ausgedrückt, Bromadditionen an Alkene und Bromsubstitutionen an Arenen können trotz ihrer unterschiedlichen Stöchiometrie und völlig voneinander abweichenden Reaktionsgeschwindigkeiten in einer einzigen Korrelation zusammengefaßt werden. Wir interpretieren einen solchen bisher nicht beschriebenen Zusammenhang als deutlichen Hinweis dar-

auf, daß bei diesen sonst so verschiedenen Prozessen ähnliche Übergangszustände durchlaufen werden. Die Übereinstimmung der experimentellen Daten in Abbildung 21b mit der willkürlich mit der Steigung $-(2.3 RT)^{-1}$ gezeichneten Geraden verdeutlicht den 1:1-Zusammenhang zwischen der kinetischen Barriere $(-RT \ln(k_{Br_2}/Z))$ für die elektrophile Bromierung und der Energetik der Ionenpaarbildung in Lösung. Obwohl die genaue Struktur des Übergangszustands bis heute nicht bekannt ist, legt die Korrelation gemäß Gleichung (60) nahe, daß das solvatisierte Ionenpaar ein brauchbares Modell für den Übergangszustand sowohl der Addition an Alkene als auch der aromatischen Substitution ist^[53]. In der Tat ist es *das* Mittel, um die sehr großen Unterschiede in den Reaktivitäten von Alkenen und Arenen gegenüber Brom quantitativ zu fassen.

4.3.4. Bedeutung der CT-Formulierung für andere lineare Freie-Enthalpie-Beziehungen; die Einheit von Brownschen σ^+ - und Taftschen σ^* -Konstanten

Die Charge-Transfer-Formulierung für die elektrophile Bromierung in Schema 6 führte zu der Annahme, daß ein solvatisiertes Ionenpaar der Übergangszustand der Reaktion ist. In der allgemeinen Form ist Gleichung (60) sowohl auf Alkene als auch auf Arene anwendbar. Wir zeigen daher, wie diese Beschreibung die beiden getrennten linearen Freien-Enthalpie-Beziehungen, die ursprünglich unabhängig voneinander für die elektrophile Addition an Olefine und für die elektrophile aromatische Substitution entwickelt wurden, vereint.

Die Geschwindigkeiten der elektrophilen aromatischen Substitution sind mit den Brownschen σ^+ -Substituentenkonstanten für Arene gut korreliert [Gl. (61)]^[44]. Ebenso

$$\lg \frac{k}{k_0} = \rho \sigma^+ \quad (61)$$

entsprechen die Geschwindigkeiten der elektrophilen Addition an Olefine einer ähnlichen Freien-Enthalpie-Beziehung [Gl. (62)] auf der Grundlage der Taftschen σ^* -Substi-

$$\lg \frac{k}{k_0} = \rho^* \sigma^* \quad (62)$$

tuentenkonstanten für aliphatische Verbindungen^[55]. Da die Reaktionskonstanten ρ und ρ^* in (61) bzw. (62) verschiedene physikalische Interpretationen erfuhren, war unser Hauptanliegen, ρ und ρ^* mit der CT-Formulierung zu verbinden, in der diese Parameter eine eindeutige physikalische Bedeutung haben.

Zunächst vergegenwärtigen wir uns, daß die CT-Übergangsenergien $h\nu_{CT}$ durch eine einzige lineare Korrelation mit den Ionisationspotentialen der Alken- und Arendonoren in Beziehung stehen [Gl. (63)]. Ebenso ist der Solvata-

$$h\nu_{CT} = 0.7 I_D + \text{Konstante} \quad (63)$$

tionsterm ΔG° für Alkene aus Tabelle 4 etwa linear mit dem Ionisationspotential verknüpft [Gl. (64)], wobei α die

$$\Delta G^\circ = \alpha I_D + \text{Konstante} \quad (64)$$

lösungsmittelabhängige Steigung der Kurve ist (z. B. $\alpha = 0.6$ für Essigsäure). Wie bereits früher erwähnt, ist ΔG°

für aromatische Donoren durchweg unabhängig vom Lösungsmittel. Für die Substituentenkonstanten σ^* und σ^+ als Funktionen des Ionisationspotentials der Alkene bzw. Arene sind lineare Beziehungen allgemein anerkannt^[54]:

$$\text{Alkene: } \sigma^* = 1.1 I_D + \text{Konstante}$$

$$\text{Arene: } \sigma^+ = 1.1 I_D + \text{Konstante}$$

Die Kombination dieser Gleichungen mit der Charge-Transfer-Gleichung (60) liefert andere Formen der Freien-Enthalpie-Beziehung:

$$\text{Alkene: } \lg \frac{k}{k_0} = -15(0.7 - \alpha)\sigma^*$$

$$\text{Arene: } \lg \frac{k}{k_0} = -11\sigma^+$$

Der Vergleich dieser beiden Ausdrücke mit den ursprünglichen linearen Freien-Enthalpie-Beziehungen (61) und (62) führt zu dem wichtigen Resultat, daß die Reaktionskonstanten bei elektrophilen Bromierungen gegeben sind durch Gleichung (65) für Alkene und Gleichung (66) für Arene.

$$\rho^* = -15(0.7 - \alpha) \quad (65)$$

$$\rho = -11 \quad (66)$$

Gleichung (66) besagt, daß die relativen Reaktivitäten der Arene bei elektrophilen Substitutionen lösungsmittelunabhängig sind. Die aus der Literatur erhältlichen Daten für Essigsäure und Trifluoressigsäure stützen diesen Schluß (Tabelle 5). Auch die aus Gleichung (65) abgelei-

Tabelle 5. Vergleich von experimentell ermittelten und berechneten ρ - und ρ^* -Werten für die elektrophile Bromierung in verschiedenen Lösungsmitteln.

Donor	Lösungsmittel	ρ bzw. ρ^*	
		exp.	ber.
Arene	CH ₃ CO ₂ H	-12.1 [a]	-11
Arene	CF ₃ CO ₂ H	-12.3 [b]	-11
Alkene	CH ₃ CO ₂ H	-2.8 [b]	-2.4
Alkene	Cl ₂ CHCHCl ₂	-4.1 [b]	-5.1

[a] Aus [32g]. [b] Siehe [49].

tete Lösungsmittelabhängigkeit der elektrophilen Bromierung von Alkenen ist in so verschiedenen Medien wie Essigsäure und Tetrachlorethan (TCE) mit den experimentellen Ergebnissen in Einklang (Tabelle 5). Diese Übereinstimmung von berechneten und experimentellen ρ - und ρ^* -Werten ist besonders bemerkenswert, wenn man bedenkt, daß dadurch für beide Reaktionstypen die sonst nicht vorhersagbaren Absolutwerte von ρ bzw. ρ^* in unterschiedlichen Lösungsmitteln bestimmt werden können. Da Alkene und Arene Beziehungen zwischen $h\nu_{CT}$ und I_D sowie zwischen σ^* bzw. σ^+ und I_D gemeinsam haben, können die prinzipiellen Unterschiede in ihrer Reaktivität bei der elektrophilen Bromierung auf die Unterschiede in der Solvation der Alken- und Aren-Kationen zurückgeführt werden. Die Charge-Transfer-Formulierung, die in Schema 6 umrissen und durch FERET (60) ausgedrückt wird, liefert eine direkte und allgemeingültige Methode zur Bestimmung der Aktivierungsbarriere elektrophiler Bromierung.

gen. Die CT-Übergangsenergie beschreibt die Energetik der Ionenpaarbildung und dient, unter der Voraussetzung, daß Solvationsänderungen ausdrücklich berücksichtigt werden, als Modell für den Aktivierungsprozeß. Damit unterstreicht die Tatsache, daß eine einzige Freie-Enthalpie-Beziehung die Korrelation in Abbildung 21b ermöglicht, die begriffliche Einheit der Aktivierungsprozesse bei der elektrophilen Addition an Alkene und der elektrophilen Substitution an Arenen. Darüber hinaus verwendet die Charge-Transfer-Formulierung des Aktivierungsprozesses physikalische Konzepte, die einer direkten molekularen Interpretation zugänglich sind. Das Konzept des solvatisierten Ionenpaars ermöglicht tatsächlich allgemeingültige Erklärungen der Lösungsmittelleffekte bei elektrophilen Reaktionen. Die Frage, ob adiabatische Ionenpaare tatsächlich Intermediate entlang der Reaktionskoordinate sind, ist dabei natürlich nicht direkt erörtert worden (siehe Abschnitt 5). Hervorgehoben sei, daß die Charge-Transfer-Formulierung, in einen allgemeineren Zusammenhang gestellt, mit dem Konzept der elektronenreichen Nucleophile (wie Alkene und Arene als Elektronendonoren) und der elektronenarmen Elektrophile (wie Brom als Elektronen-acceptor) in Beziehung steht, wie es in großen Zügen von *Mulliken* in seinem bahnbrechenden Ansatz zu intermolekularen Wechselwirkungen vorhergesagt wurde.

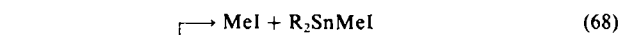
4.4. Halogenolyse von Alkyl-Metall-Bindungen

Die Spaltung von Alkyl-Metall-Bindungen durch Halogene, Halogenolyse genannt, ist eine der am weitesten verbreiteten Reaktionen von Organometallverbindungen [Gl. (67)].



Solche durch Elektrophile bewirkte Substitutionsreaktionen sind grundlegend für unser Verständnis einer Vielzahl von organischen Synthesen über Organometallzwischenstufen^[56]. Trotz umfangreicher Untersuchungen gibt es jedoch erstaunlich wenig quantitative Informationen über die Strukturfaktoren, die für eine elektrophile Substitution an einer Kohlenstoff-Metall-Bindung von Bedeutung sind. Der Mechanismus der elektrophilen Reaktion ist noch Gegenstand kontroverser Diskussionen, die sich meist um die Beschreibung des Übergangszustands drehen – ob es sich z. B. um einen Zweizentren- oder einen Vierzentrenübergangszustand handelt, ob er offen ist oder cyclisch usw. Es wurden umfangreiche kinetische und stereochemische Untersuchungen durchgeführt, jedoch haben sich die mechanistischen Probleme zweifellos durch die implizite Annahme verschärft, daß elektrophile Prozesse konzertiert und ohne „lebensfähige“ Zwischenstufen ablaufen. Letzteres ist angesichts früher Berichte über die Existenz von Komplexen zwischen Organosilanen und Halogenen etwas überraschend^[57]. Bei der Spaltung unsymmetrischer Organometallverbindungen wie den Tetraalkylstannanen $\text{Me}_n\text{SnR}_{4-n}$ ($n=1-3$) oder den Dialkylquecksilberverbindungen MeHgR bestimmt die Selektivität $S(\text{R}/\text{Me})$ die intramolekulare Konkurrenz beispielsweise für den Bruch einer R–Sn-Bindung versus den einer Me–Sn-Bindung. So reagiert Iod mit R_2SnMe_2 zu einem

Gemisch der Alkyljodide MeI und RI, deren Mengenverhältnis von den relativen Geschwindigkeiten der Bindungsbrüche abhängt [Gl. (68) und (69)].



Die Selektivität $S(\text{R}/\text{Me}) = k_{\text{R}}/k_{\text{Me}}$ ist vollkommen analog zu derjenigen der Elektronenübertragung [Gl. (27) und (28)]. Damit ist $S(\text{R}/\text{Me})$ ein Maß für die charakteristische Reaktivität einer bestimmten Alkylmetallverbindung, unabhängig vom Substitutionsmuster in einer Serie von Verbindungen $\text{Me}_n\text{SnR}_{4-n}$. Bekanntermaßen spielt das Lösungsmittel eine dominierende Rolle bei der Iodolyse von Alkylmetallverbindungen, insbesondere im Hinblick auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Selektivität^[58]. So sind die Geschwindigkeitskonstanten k_2 der Iodolyse von Tetraalkylstannanen in Acetonitril 10^2 - bis 10^3 mal größer und in Tetrachlormethan 10^3 - bis 10^4 mal kleiner als in Dichlormethan. Zusätzlich zur empfindlichen Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten vom Lösungsmittel beobachtet man eine bemerkenswerte Umkehr der relativen Reaktivitäten. Beispielsweise ist Et_4Sn in Dichlormethan etwa zehnmal reaktiver als Me_4Sn , in Acetonitril jedoch ist die Reihenfolge umgekehrt. Schließlich wird bei der Iodolyse aller unsymmetrischen Tetraalkylstannane eine ausgeprägte Abhängigkeit der Selektivität vom Lösungsmittel festgestellt. Es gibt sogar bemerkenswerte Umkehrungen der Selektivität in Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels, z. B. ist $S(\text{nBu}/\text{Me}) = 0.0040$ in Acetonitril, jedoch 1.7 in Tetrachlormethan und $S(\text{Et}/\text{Me}) = 0.11$ in Acetonitril, aber 6.7 in Tetrachlormethan.

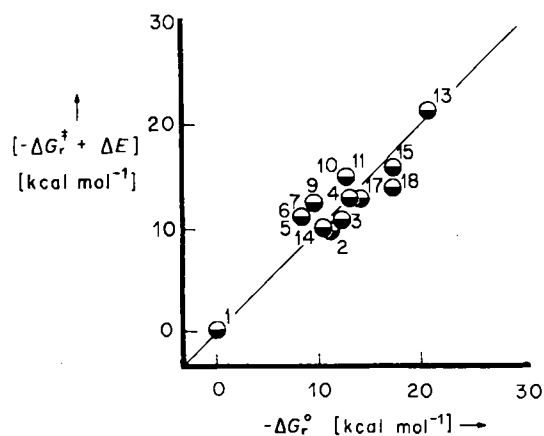


Abb. 22. Korrelation der Änderungen der Freien Aktivierungsenthalpie der Iodolyse von Tetraalkylstannanen mit denen der treibenden Kraft für die Bildung von $[\text{RM}^\bullet, \text{I}_2]$. $\Delta E = \Delta w_p^\ddagger$. 1 = Me_4Sn , 2 = Et_4Sn , 3 = nPr_4Sn , 4 = nBu_4Sn , 5 = EtSnMe_3 , 6 = nPrSnMe_3 , 7 = nBuSnMe_3 , 9 = Et_2SnMe_2 , 10 = $\text{nPr}_2\text{SnMe}_2$, 11 = $\text{nBu}_2\text{SnMe}_2$, 13 = $\text{iBu}_2\text{SnMe}_2$, 14 = Et_3SnMe , 15 = iPr_3Sn , 17 = iBu_3Sn , 18 = $\text{iBu}_2\text{SnMe}_2$ [54].

4.4.1. Charge-Transfer-Korrelation

Die relativen Geschwindigkeiten der Iodolyse wurden für zahlreiche Tetraalkylstannane durch die vergleichende Methode berechnet, d. h. mit $\Delta G_r^\ddagger = -2.3 RT \lg(k/k_0)$, wobei k und k_0 die Geschwindigkeitskonstanten für R_4Sn bzw. Me_4Sn sind. Die Änderung der Freien Enthalpie

ΔG_r° bei der Oxidation des Tetraalkylstannans relativ zu der für Me_4Sn in Lösung ergibt sich direkt aus der Differenz der Ionisationspotentiale in der Gasphase, d. h. $\Delta G_r^\circ = \alpha \Delta I_D$, wobei die Proportionalitätskonstante α in Acetonitril bei 25°C den Wert 0.6 hat^[16]. Die begleitende Änderung der Wechselwirkungsenergie ΔE des thermischen Ionenpaars wird Δw_p^\ddagger gleichgesetzt, das aus der Übergangsenergie des CT-Komplexes gemäß Gleichung (35) bestimmt werden kann. Die verblüffende Korrelation in Abbildung 22 mit einer Steigung von 1.0 stellt eine lineare Freie-Enthalpie-Beziehung gemäß Gleichung (70)

$$\Delta G_r^\ddagger = \Delta G_r^\circ + \Delta w_p^\ddagger \quad (70)$$

dar und ist identisch mit Gleichung (44)^[54]. Hier sollte hervorgehoben werden, daß Gleichung (70) für die Iodolyse von Alkylmetallverbindungen direkt aus drei voneinander unabhängigen Sätzen von Experimenten erhalten wurde.

4.4.2. FERET für Lösungsmittelleffekte bei der Halogenolyse

Dieselbe Freie-Enthalpie-Beziehung kann auch für Reaktionen in unpolaren Lösungsmitteln aufgestellt werden, in denen ΔG_r° nicht bestimmt werden kann. So entsprechen die linearen Zusammenhänge in den Abbildungen 23a und 23b für die Iodolyse von Tetraalkylstannanen in Dichlormethan bzw. Dialkylquecksilberverbindungen in Tetrachlormethan der linearen Freien-Enthalpie-Beziehung $\Delta G_r^\ddagger - \Delta w_p^\ddagger = \Delta G_r^\circ = \alpha \Delta I_D$. Aus den Steigungen ergibt sich α zu 0.71 in Dichlormethan und 0.77 in Tetrachlormethan. Es entspricht der Erwartung, daß diese

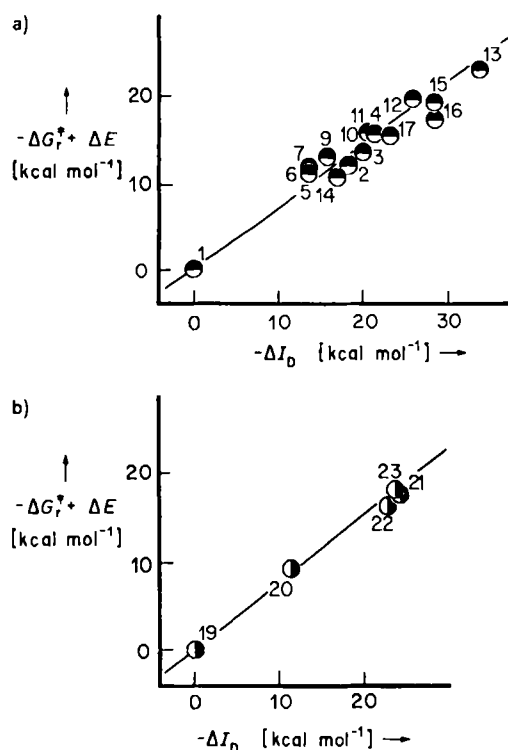


Abb. 23. Lineare Freie-Enthalpie-Beziehungen für die Iodolyse von Alkylmetallverbindungen in unpolaren Medien. $\Delta E = \Delta w_p^\ddagger$. a) Tetraalkylstannane in CH_2Cl_2 . b) Dialkylquecksilberverbindungen in CCl_4 . Verbindungen wie in Abbildung 22, außer 18, zusätzlich 12 = $\text{iPr}_2\text{SnMe}_2$, 16 = sBu_4Sn , 19 = Me_2Hg , 20 = EtHgMe , 21 = nPr_2Hg , 22 = nBu_2Hg , 23 = iBu_2Hg [54].

Werte größer sind als der für das polarere Acetonitril ($\alpha = 0.60$). In der Tat ist der Einfluß des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit der Iodolyse ein wichtiger Test für die Eignung von FERET zur Erklärung der ziemlich ungewöhnlichen Umkehrungen in den Reaktivitäten. So werden die relativen Reaktivitäten verschiedener Verbindungen R_4Sn unmittelbar aus Gleichung (70) erhalten [Gl. (71)].

$$-RT \ln \frac{k}{k_0} = \alpha \Delta I_D + \Delta w_p^* \quad (71)$$

Änderungen der relativen Reaktivitäten mit dem Lösungsmittel bedeuten eine Veränderung von α . Sie wurden daher für mehrere Werte von α und mehrere Verbindungen R_4Sn gemäß FERET (71) berechnet und sind durch die durchgezogenen Linien in Abbildung 24 wiedergegeben.

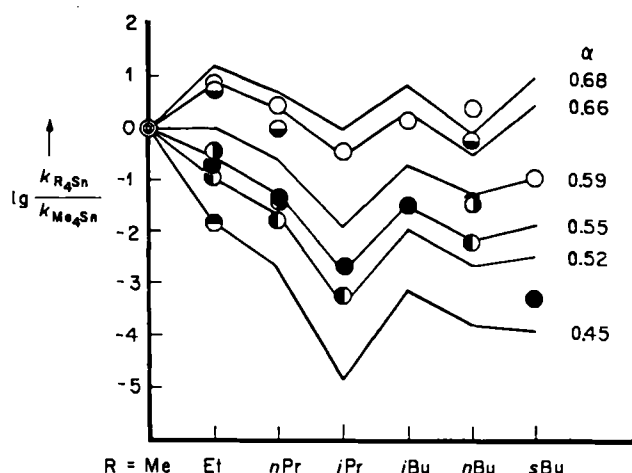


Abb. 24. Vorhersage des Lösungsmiteinflusses auf die relativen Reaktivitäten von Verbindungen R_4Sn aus FERET (71). Die durchgezogenen Linien wurden für verschiedene Werte α berechnet [54]. $\circ = CH_2Cl_2$, $\ominus = PhCl$, $\square = AcOH$, $\bullet = MeCN$, $\oplus = MeOH$, $\otimes = DMF$.

Die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten (Kreise) ist unverkennbar^[54]. Mit anderen Worten, ein einziger Parameter α ermöglicht eine korrekte Vorhersage der ausgeprägten Wechsel in der Reihenfolge der Reaktivitäten von Alkylmetallverbindungen, die bislang nur einem durch das Lösungsmittel bewirkten Wechsel im Mechanismus zugeschrieben werden konnten^[58].

4.4.3. Die Polarität des aktivierten Komplexes der Halogenolyse

Da die Charge-Transfer-Formulierung quantitative Aussagen über die Reaktivität von Alkylmetallverbindungen bei der Iodolyse ermöglicht, kann man nun nach den relevanten Strukturfragen. Allgemein ausgedrückt entsprechen $\alpha \Delta I_D$ und ΔE den elektronischen bzw. sterischen Beiträgen zur Aktivierung. Der Lösungsmittelleffekt ist im wesentlichen elektronischer Natur und drückt sich in Änderungen des Wertes α aus. Mit steigender Lösungsmittelpolarität sinkt α , und die sterischen Effekte treten in den Vordergrund, was unter anderem zur Relation $k_{Me_4Sn} > k_{Et_4Sn}$ in Essigsäure, Acetonitril, Methanol und Dimethylformamid führt (Abb. 24). Die umgekehrte Reakti-

vität $k_{Me_4Sn} < k_{Et_4Sn}$ wird in unpolaren Lösungsmitteln wie Chlorbenzol und Dichlormethan beobachtet, in denen die elektronischen Effekte wegen höherer α -Werte dominieren. Die Bedeutung der Lösungsmittelpolarität kann auch auf andere Weise erklärt werden: Da die Freie Aktivierungsenthalpie, wie sie sich aus dem Charge-Transfer-Mechanismus ergibt, direkt mit der Freien Bildungsenthalpie des Ionenpaars verknüpft ist, reduziert sich die Rolle des Lösungsmittels im wesentlichen auf seine Wirkung auf das Ionenpaar. Trotz des Mangels an Kenntnissen über die Lösungsmittelstruktur kann man das Ausmaß der Solvation des Ionenpaars aus makroskopischen Eigenschaften des Lösungsmittels abschätzen^[59]. Ein derartiger Ansatz ist die klassische Kirkwood-Gleichung, in der das Ionenpaar als ein gelöster Dipol mit einem Dipolmoment μ in einem Lösungsmittel mit der makroskopischen Dielektrizitätskonstante ϵ_B angesehen wird. Der elektrostatische Beitrag zum chemischen Potential oder die Freie Solvationsenthalpie ist dann gegeben durch Gleichung (72), wobei

$$\Delta G_s = -(\mu^2/a^3)\phi(\epsilon_B) \quad (72)$$

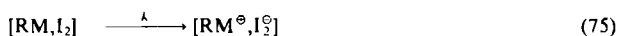
$\phi(\epsilon_B) = (\epsilon_B - 1)/(2\epsilon_B + 1)$ und a der Radius des gelösten Dipols, als Kugel betrachtet, sind. Bei den hier interessierenden Alkylmetall-Iod-CT-Komplexen haben die Reaktanten kein Dipolmoment. Daher kann bei einer Charge-Transfer-Reaktion die Änderung der Solvation in Lösungsmitteln wie MeCN, EtOH, PhCl, $CHCl_3$, Me_2CO usw. relativ zu der in Dichlormethan geschrieben werden als Gleichung (73), mit μ^* als dem Dipolmoment des Übergangszustands^[54]. Es gibt somit gemäß Gleichung (73)

$$\Delta E_s = -\Delta \Delta G_s^* = [(\mu^*)^2/a^3]\Delta\phi(\epsilon_B) \quad (73)$$

eine mehr oder weniger lineare Beziehung zwischen der Solvationsenthalpie und der dielektrischen Funktion. Dabei sollte die Steigung $(\mu^*)^2/a^3$, die für Alkylmetall-Iod-CT-Komplexe 2.5 beträgt, für diese Lösungsmittel konstant sein. Wenn wir den gelösten CT-Komplex für einen Moment als durch eine Kugel angenähert auffassen, resultiert eine Ladungstrennung zwischen 0.8 und 1.0. Obwohl es sich hierbei natürlich um eine ziemlich grobe Betrachtung handelt, spricht auch diese Analyse des Lösungsmittelleffektes für ein hohes Maß an Ladungstrennung im geschwindigkeitsbestimmenden Übergangszustand der Iodolyse von Alkylmetallverbindungen. Diese Ergebnisse, zusammen mit der reinen linearen Freien-Enthalpie-Beziehung (70) oder ihrem Äquivalent (71), sind deutliche Hinweise darauf, daß der Übergangszustand der Elektronenübertragung genau durch das angeregte Ionenpaar im CT-Komplex beschrieben wird. Auf dieser Basis kann der Aktivierungsprozeß der Iodolyse als die Elektronenübertragung im CT-Komplex beschrieben werden.

4.4.4. Selektivität und Charge-Transfer-Mechanismus bei der Iodolyse von Alkylmetallverbindungen

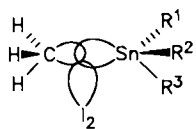
Der in den Gleichungen (74)–(76) wiedergegebene allgemeine Mechanismus der Iodolyse von Alkylmetallverbindungen beinhaltet als vorgeschaltetes Gleichgewicht (74) die Bildung des Charge-Transfer-Komplexes. Der Aktivierungsprozeß der Iodolyse [Gl. (75)] ist die inner-sphere-



Elektronenübertragung vom Alkylmetalldonor auf den Iod-acceptor. Die sich an die CT-Aktivierung anschließende Reaktionsfolge kann anhand von Untersuchungen mit anderen Acceptoren wie TCNE und $[\text{IrCl}_6]^{2\ominus}$ leicht formuliert werden [siehe Gl. (25) und (26)].

Nach (74)–(76) wird die Selektivität durch den Zerfall des Ionenpaars $[\text{RM}^\oplus, \text{I}_2^\ominus]$ [Gl. (76)] nach dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bestimmt. Dadurch wird eine wichtige Frage aufgeworfen: Wie beeinflusst die Natur des Ionenpaars das Fragmentierungsmuster der RM^\oplus -Einheit und damit die Selektivität? Zur Beantwortung dieser Frage kommen wir auf die Reaktionen (18) und (19) sowie (25) und (26) zurück, für die gezeigt wurde, daß die Selektivität von etwa 25 auf 11 zurückgeht, wenn man von einem outer-sphere- zu einem inner-sphere-Mechanismus übergeht (siehe Tabelle 2). Derartige outer-sphere- und inner-sphere-Mechanismen unterscheiden sich in erster Linie im intermolekularen Abstand zwischen Alkylmetallverbindung und Oxidationsmittel im Übergangszustand der Elektronenübertragung.

Nimmt man analoge Zusammenhänge für Reaktion (75) an, so sollten die geringeren Selektivitäten bei der Iodolyse von selektiven Wechselwirkungen zwischen RM^\oplus und I_2^\ominus herrühren, die weitgehend von sterischen Effekten bestimmt werden. In einem Charge-Transfer-Modell kann die Wechselwirkung zwischen Alkylstannan und Iod gemäß Schema 9 dargestellt werden^[60].



Schema 9. Charge-Transfer-Modell der Wechselwirkung von Alkylstannanen und Iod.

Das Ausmaß der Resonanzwechselwirkung ξ ist durch die Beziehung $\xi = \xi^0 V_r$ gegeben^[61], mit dem Überlappungsintegral $V_r = V_r^0 \exp(-r^+)$, und r^+ als dem mittleren Abstand zwischen Iod und Alkylmetallverbindung; ξ^0 und V_r^0 sind Konstanten. Das Ausmaß der Resonanzwechselwirkung zwischen I_2 und der am wenigsten gehinderten Seite der Alkylmetallverbindung, das ist die Me–Sn-Bindung, wird folgendermaßen zu einer Verringerung der Selektivität $S(\text{R}/\text{Me})$ führen: Zunächst wählen wir $[\text{IrCl}_6]^{2\ominus}$ als Referenzacceptor, bei dem die Resonanzwechselwirkung mit der Alkylmetallverbindung gleich Null gesetzt wird, d.h. die Selektivität S_0 wird nur durch die relativen Bindungsenergien D_{Me} und D_{R} von Me^\oplus bzw. R^\oplus an das Alkylmetall-Radikalkation $\text{Me}_n\text{SnR}_{4-n}^\oplus$ bestimmt. Die Selektivität des Referenzsystems ist gegeben durch $RT \ln S_0 = D_{\text{Me}} - D_{\text{R}}$. Für die Iodolyse ergibt sich die Selektivität dann zu (77), wenn man davon ausgeht, daß sich D_{Me} durch die Resonanzwechselwirkung zwischen Me–SnR₃[⊕] und I_2^\ominus auf $D_{\text{Me}} - \xi$ reduziert^[54]. Gleichung (77)

$$RT \ln S = RT \ln S_0 - \xi \quad (77)$$

kann als (78) formuliert werden, was den Zusammenhang zwischen der Selektivität und dem mittleren Abstand betont. Dabei haben die Konstanten folgende Bedeutung: $A = \xi^0 V_r^0 / (RT)$, $B = \ln S_0$.

$$\ln S = -A \exp(-r^+) + B \quad (78)$$

Da Veränderungen des mittleren Abstandes ein Maß für sterische Wechselwirkungen sind, kann man Gleichung (78) entnehmen, wie die Selektivität der Reaktion durch sterische Effekte im Charge-Transfer-Ionenpaar beeinflusst wird. Mit anderen Worten, eine über den mittleren Abstand gesteuerte Resonanzwechselwirkung kann Selektivitätswechsel bei Lösungsmitteländerungen quantitativ erklären. Der Bruch einer Kohlenstoff-Metall-Bindung unter diesen Umständen erinnert stark an einen konzertierten Prozeß, für den die Bezeichnung elektrophiler Bindungsbruch vertraut ist. In Extremfällen werden diese beiden Konzepte praktisch ununterscheidbar, d.h. die Charge-Transfer-Formulierung gibt dem Konzept „elektrophiler Bindungsbruch“, das bislang mechanistisch nur sehr ungenau beschrieben wurde, einen neuen Sinn.

4.4.5. Einfluß des Lösungsmittels auf den Zusammenhang zwischen Selektivität und Geschwindigkeitskonstante bei der Halogenolyse

Bei der CT-Formulierung ist die Störung durch sterische Effekte im Arbeitsterm Δw_p^* [Gl. (35)] berücksichtigt. Der Lösungsmittelleffekt kann als eine Störung ähnlich ausgedrückt werden, d.h. $RT \ln(k_m/k_n) = e^2(r_m^{-1} - r_n^{-1})$, wobei sich die Indices m und n auf unterschiedliche Lösungsmittel beziehen^[54]. Daher reduziert sich das Problem auf eine Beschreibung der vom Lösungsmittel bewirkten Veränderung des mittleren Abstandes. Die Lösung dieses Problems könnte durch die Messung der CT-Übergangsenergien in verschiedenen Lösungsmitteln direkt angegangen werden. Leider stehen dem experimentelle Komplikationen entgegen, da die Iodolyse, außer in den am wenigsten polaren Lösungsmitteln, sehr schnell ist.

Ein alternativer Ansatz beruht auf der starken Lösungs-mittelabhängigkeit der intramolekularen Selektivität. Für diese Analyse führen wir den Term $\delta S = \ln(S_0/S)$ ein, in dem S die Selektivität einer bestimmten Alkylmetallverbindung bei der Iodolyse und S_0 die Selektivität des Referenzsystems ist (willkürlich gewählt als $[\text{IrCl}_6]^{2\ominus}$). Als Zusammenhang zwischen der Veränderung der Selektivität und dem mittleren Abstand in Abhängigkeit vom Lösungsmittel ergibt sich $\delta S_m / \delta S_n = \exp(r_n - r_m)$. Der Zusammenhang zwischen den Geschwindigkeitskonstanten und den Selektivitäten in Abhängigkeit vom Lösungsmittel ist dann durch Gleichung (79) beschrieben^[54], die den inversen Zu-

$$\ln \frac{k_m}{k_n} = (r_m r_n RT)^{-1} \ln \frac{\delta S_m}{\delta S_n} \quad (79)$$

sammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstante und der Selektivität bei der Iodolyse von Alkylmetallverbindungen korrekt voraussagt. Darüber hinaus ist Gleichung (79) mit den linearen Änderungen der Selektivität in Abhängigkeit vom Lösungsmittel bei der Iodolyse in Ein-

klang. Die Steigung ist durch $(r_m r_n RT)^{-1}$ gegeben, woraus man für jede Alkylmetallverbindung einen Durchschnittswert \bar{r}_{mn} abschätzen kann, der zwischen 370 pm für Et_2SnMe_2 und 410 pm für $i\text{Bu}_2\text{SnMe}_2$ liegt. Der Unterschied in \bar{r}_{mn} für Et_2SnMe_2 und $i\text{Bu}_2\text{SnMe}_2$ ist in Einklang mit qualitativen Erwartungen aufgrund sterischer Effekte. Noch interessanter ist, daß der Unterschied in ΔE für diese Alkylmetallverbindungen, wie er aus der Differenz der CT-Übergangsenergien und den Ionisationspotentialen gemäß Gleichung (35) berechnet wurde (0.40 eV), überraschend gut mit dem Wert übereinstimmt, der aus \bar{r}_{mn} berechnet werden kann (0.37 eV).

4.5. Einfluß des Lösungsmittels auf das Verhalten von Elektrophilen gegenüber Organometallverbindungen

Zur Formulierung von Reaktionsmechanismen wurde immer auch nach dem Lösungsmittel einfluß auf Reaktionsgeschwindigkeiten gefragt^[62]. In vielen Fällen wird der Lösungsmittelwechsel als eine Störung behandelt und das Fehlen eines stetigen funktionalen Zusammenhangs mit der Reaktivität für eine Serie ähnlicher Verbindungen als Hinweis auf einen Wechsel des Mechanismus aufgefaßt^[63]. Als Beispiel seien die großen Reaktivitätsunterschiede, ja sogar Wechsel in der Reihenfolge der Reaktivitäten, beim Übergang von einem polaren zu einem unpolaren Lösungsmittel genannt (Abb. 25)^[31]. Als Erklärung für derart

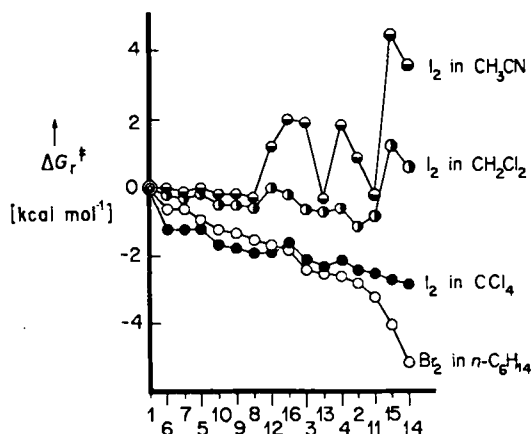


Abb. 25. Reaktivitätsmuster für die Halogenolyse von Tetraalkylstannanen in unterschiedlichen Lösungsmitteln [31]. Die Zahlen haben dieselbe Bedeutung wie in Abb. 12.

drastische Änderungen wurde ein Mechanismuswechsel vorgeschlagen. Dieser Schluß ist jedoch nicht zwingend, denn ein komplexes Zusammenwirken von Lösungsmittelfeffekten läßt die Befunde durchaus als mit einem einzigen Mechanismus vereinbar erscheinen, wenn man die gemeinsame Wirkung von elektronischen, sterischen und Solvationseffekten bedenkt, die aus einem Wechsel des Lösungsmittels resultieren. Aus Abbildung 25 ist eine Reihe von bemerkenswerten Punkten zu entnehmen: 1. Reaktivitätsunterschiede, die auf strukturellen Unterschieden der Alkylstannane beruhen, haben praktisch keinen Bezug zur Lösungsmittelabhängigkeit. 2. In unpolaren Lösungsmitteln wie CCl_4 oder Hexan ist der Unterschied zwischen Bromolyse und Iodolyse minimal. 3. Die durch Lösungsmittelwechsel bewirkten Reaktivitätsunterschiede können

viel größer sein als die durch Änderungen der Alkylreste bewirkten. So entspricht der Reaktivitätsunterschied bei der Iodolyse von $s\text{Bu}_4\text{Sn}$ in Acetonitril und in Hexan einem $RT \ln k_m/k_n$ von 7.2 kcal mol⁻¹ und damit bei 25°C einem Geschwindigkeitsfaktor k_m/k_n von 2×10^5 , während der Unterschied zwischen der reaktivsten, $s\text{Bu}_4\text{Sn}$, und der am wenigsten reaktiven Verbindung, Et_3SnMe , bei der Iodolyse in Acetonitril nur 4.8 kcal mol⁻¹ beträgt. 4. Die Reaktivitätsunterschiede von Alkylmetallverbindungen können in unpolaren Lösungsmitteln (Hexan) so groß sein wie in polaren Lösungsmitteln (Acetonitril).

4.5.1. Charge-Transfer-Korrelationen unter Berücksichtigung des Lösungsmittels

Die Änderung der Freien Solvationsenthalpie ΔG_s , die mit einer Ladungsübertragung gemäß Gleichung (75) einhergeht, ist die Differenz zwischen dem Ionisationspotential in der Gasphase I_D und der Freien Enthalpie der Oxidation in Lösung^[16]. Sie kann direkt aus FERET (37) berechnet werden, indem man die CT-Energien und die Kinetik der Halogenolyse in mehreren Lösungsmitteln bestimmt^[31]. In der Tat ähnelt der Trend der ΔG_s -Werte für eine Reihe von Tetraalkylstannanen in einem Lösungsmittel dem in einem anderen Lösungsmittel, wie durch die beeindruckende Serie linearer Korrelationen in Abbildung 26 gezeigt wird, die für Reaktivitäten relativ zu der in CCl_4 erhalten wurde. Mit anderen Worten, die Lösungsmittelabhängigkeit der Solvationsenthalpie kann einfach gemäß (80) formuliert werden, mit ΔG_s^0 als dem Wert des Referenzlösungsmittels und δ als den Steigungen der Geraden in Abbildung 26.

$$\frac{\Delta G_s}{\Delta G_s^0} = \delta \quad (80)$$

4.5.2. Freie Solvationsenthalpien

Üblicherweise wird die modifizierte Born-Gleichung verwendet, um die Änderung der Freien Enthalpie, die mit der Solvation einfacher Ionen verbunden ist, abzuschätzen^[64]. Auf die Solvationsenthalpie ΔG_s eines Tetraalkylstannan-Kations angewendet, hat sie in relativen Größen die Form (81), in der N die Loschmidt-Zahl, e die Elementar-

$$\Delta G_s = -\frac{N}{2} e^2 \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \left(\frac{1}{r+r'} - \frac{1}{r_0+r'_0}\right) \quad (81)$$

tarladung, ϵ die Dielektrizitätskonstante und r und r_0 die Radien der Kationen R_4Sn^+ bzw. Me_4Sn^+ im Kristall sind. r' und r'_0 sind Korrekturterme wegen der Zunahme der Radien durch die Solvation. Die durch Lösungsmittel bewirkte Veränderung von ΔG_s relativ zu ΔG_s^0 im Referenzlösungsmittel Tetrachlormethan kann aus Gleichung (81) gemäß (82) berechnet werden. Dieses Verhältnis der Solva-

$$\frac{\Delta G_s}{\Delta G_s^0} = \frac{1 - \epsilon^{-1}}{1 - \epsilon_0^{-1}} \quad (82)$$

tationsenthalpien entspricht laut Gleichung (80) den Steigungen der Geraden in Abbildung 26. Die akzeptable

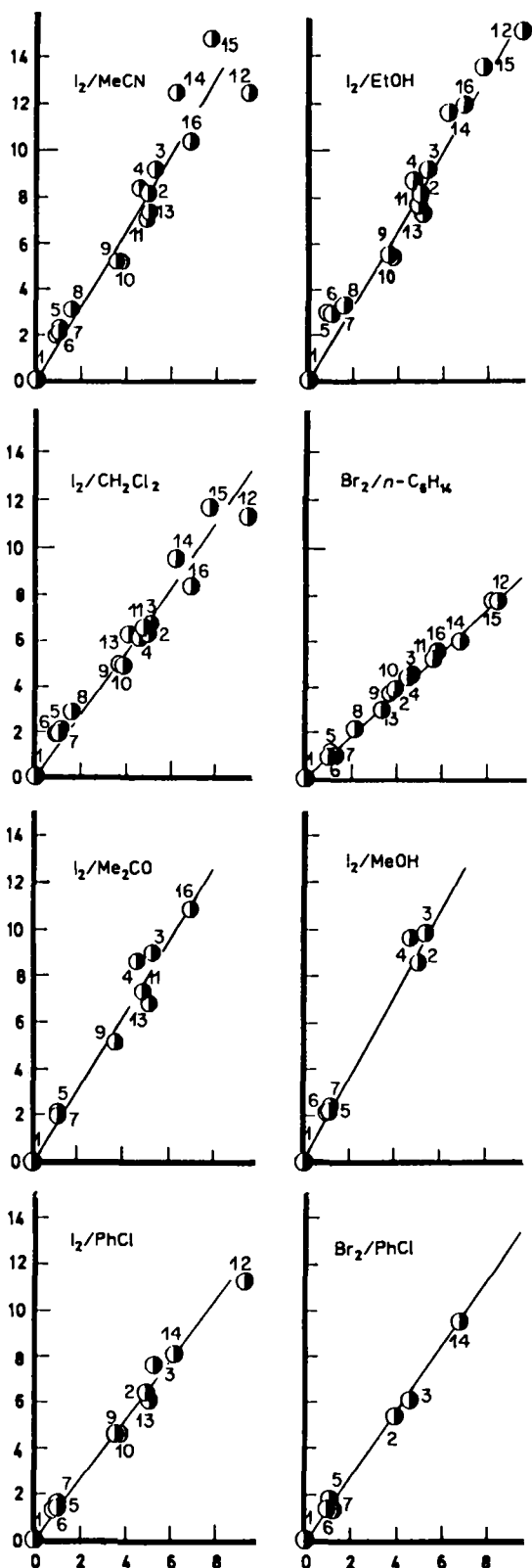


Abb. 26. Vergleich der Freien Solvationsenthalpien ($\Delta G_s^* - \Delta h\nu_{CT}$) [kcal mol⁻¹] aus Halogenolysedaten der Verbindungen aus Abbildung 25 gemäß FERET (80) in Tetrachlormethan (Abszisse) mit denen in jeweils angegebenen Lösungsmittel (Ordinate).

Übereinstimmung zwischen den nach Gleichung (82) berechneten und den nach Gleichung (80) experimentell erhaltenen Verhältnissen ist Tabelle 6 zu entnehmen. Weder r noch r' sind für R_4Sn^+ bekannt, jedoch können die mittleren Abstände r_{DA} in Charge-Transfer-Komplexen aus

Tabelle 6. Vergleich der nach dem Born-Modell berechneten Verhältnisse von ΔG_s für die in Abbildung 26 zusammengefaßten Halogenolysen mit den experimentell erhaltenen Werten.

Lösungsmittel	ϵ	$\Delta G_s / \Delta G_s^0$		
		I ₂	Br ₂	ber.
<i>n</i> -Hexan	1.907		0.9	0.86
CCl ₄ [a]	2.238	1	1	1
PhCl	5.62	1.35	1.42	1.49
CH ₂ Cl ₂	9.08	1.44		1.61
Me ₂ CO	20.74	1.60		1.72
EtOH	24.3	1.70		1.73
MeOH	32.65	1.78		1.75
MeCN	37.5	1.72		1.76

[a] Referenzlösungsmittel.

Tetraalkylstannanen und Halogenen der Mulliken-Gleichung (34) entnommen werden, wenn man den Arbeitsterm als ausschließlich auf Coulomb-Wechselwirkungen beruhend auffaßt^[65]. Wir wollen für den Augenblick annehmen, daß zwischen r_{DA} und $(r+r')$ ein einfacher additiver Zusammenhang besteht: $r_{DA} + C_4 = r + r'$, d. h. C_4 sollte eine Konstante sein, speziell für symmetrische, quasi-sphärische Tetraalkylstannane R_4Sn . Mit $C_4 = -75$ pm resultiert die beste Übereinstimmung zwischen der Born-Gleichung (81) und der Solvationsenthalpie, die sich aus FERET (37) errechnen läßt. Die Übereinstimmung, sowohl für die Reaktion in Tetrachlormethan als auch für die in Acetonitril, wird durch die Lage der Punkte in Abbildung 27 auf der Geraden mit der Steigung 1 illustriert. Obwohl das Born-Modell möglicherweise nur ein grobes Modell für die Solvation von R_4Sn^+ ist, ist die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten auf der Basis des FERET-Modells doch unverkennbar.

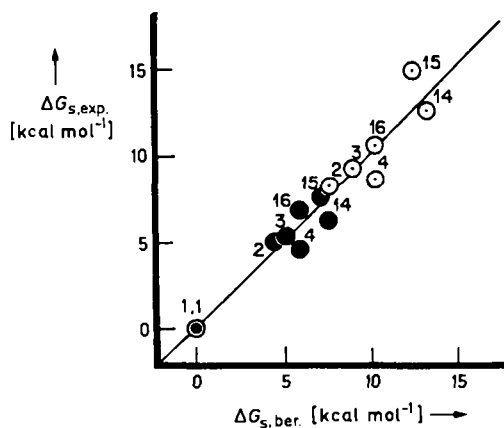


Abb. 27. Vergleich der relativen Solvationsenthalpien symmetrischer Tetraalkylstannan-Kationen, berechnet nach der Born-Gleichung (Abszisse) und experimentell erhalten aus Gleichung (80) für Acetonitril (○) und Tetrachlormethan (●). Man beachte die Übereinstimmung mit der Geraden der Steigung 1. 1 = Me₄Sn, 2 = Et₄Sn, 3 = nPr₄Sn, 4 = nBu₄Sn, 14 = iPr₄Sn, 15 = sBu₄Sn, 16 = iBu₄Sn (vgl. Abb. 12) [31].

4.5.3. FERET für Variationen des Lösungsmittels und des Elektrophils

Die Charge-Transfer-Formulierung in Gleichung (37) kann direkt zur einfachen Auflösung komplexer Reaktivitätsmuster mit drei voneinander unabhängigen Variablen

[Donor (verschiedene Alkylstannane), Acceptor (HgCl_2 , I_2 , Br_2), Lösungsmittel (CCl_4 , CH_2Cl_2 , CH_3CN , CH_3OH)] angewendet werden^[66]. Da Ladungsübertragungsprozesse üblicherweise unter Verwendung des Ionisationspotentials diskutiert werden, ist dieses in Abbildung 28 gegen die Re-

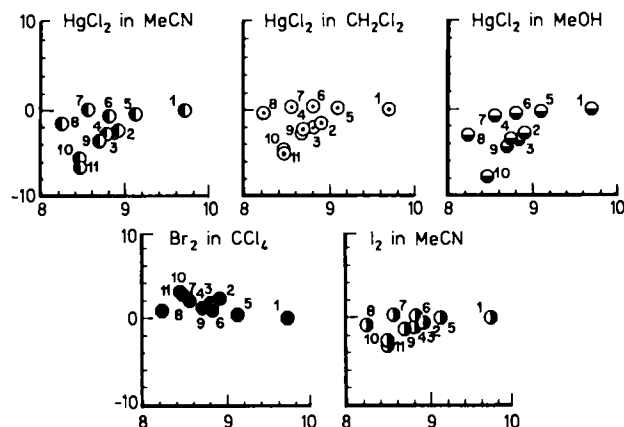


Abb. 28. Relative Reaktivitäten, als $\lg k/k_0$ (Ordinate), von Tetraalkylstannanen gegenüber unterschiedlichen Elektrophilen für verschiedene Lösungsmittel als Funktion des Ionisationspotentials I_D [eV] (Abszisse). 1 = Me_4Sn , 2 = Et_4Sn , 3 = $n\text{Pr}_4\text{Sn}$, 4 = $n\text{Bu}_4\text{Sn}$, 5 = $n\text{Bu}_3\text{SnMe}_3$, 6 = $n\text{Bu}_2\text{SnMe}_2$, 7 = $i\text{Pr}_2\text{SnMe}_2$, 8 = $t\text{Bu}_2\text{SnMe}_2$, 9 = $i\text{Bu}_4\text{Sn}$, 10 = $i\text{Pr}_4\text{Sn}$, 11 = $s\text{Bu}_4\text{Sn}$ [66].

aktivität der Alkylstannane gegenüber unterschiedlichen Acceptoren für verschiedene Lösungsmittel aufgetragen. Für keines der Systeme, die einen elektrophilen Bindungsbruch eingehen, ist eine klare Korrelation zwischen I_D und $\lg k/k_0$ erkennbar. Das ist nicht überraschend, denn die Auftragung in Abbildung 28 läuft auf einen direkten Vergleich zwischen einer zu Ionen und einer zu Ionenpaaren führenden Elektronenübertragung hinaus (siehe Schema 4). Abbildung 29 zeigt die Korrelation, die sich ergibt,

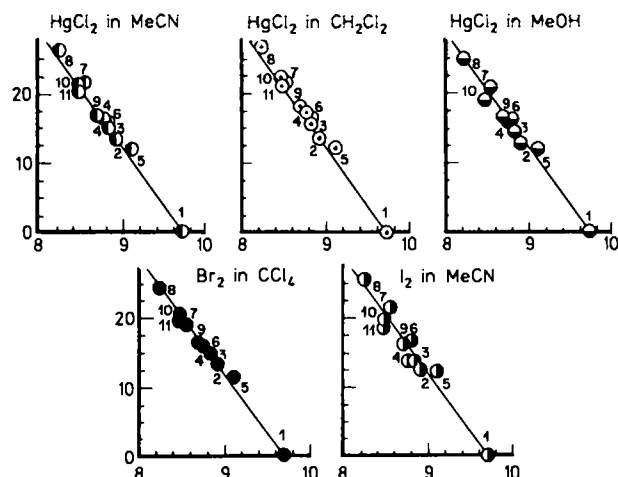


Abb. 29. Korrelation der Daten aus Abbildung 28 nach Anwendung von FERET (83). Ordinaten: $\lg k/k_0 + (\Delta E + \Delta G_s)/(2.3 RT)$.

wenn man relative Reaktivitäten unter Berücksichtigung des CT-Beitrags ($\Delta w_p^* + \Delta G_s$) gemäß FERET (43) verwendet. Der Unterschied zu Abbildung 28 ist beeindruckend. In der Tat, wenn alle experimentellen Punkte aus Abbildung 29 in ein einziges Diagramm eingezeichnet würden,

würden sie auf einer einzigen Geraden liegen, die die Steigung -16.9 hätte, was in den hier verwendeten Einheiten bei $25^\circ\text{C} - (2.3 RT)^{-1}$ entspricht. Da die energetischen Zusammenhänge aus drei voneinander unabhängigen Messungen bestimmt wurden, nämlich aus den Ionisationspotentialen, den Charge-Transfer-Übergängen und den Solvatationsenthalpien, reichen sie aus, um die drei Variablen (Donor, Acceptor und Lösungsmittel), die für die Geschwindigkeit des elektrophilen Bindungsbruchs maßgeblich sind, vollständig zu bestimmen. Eine derartige Anpassung an die experimentellen Daten von Abbildung 29 wird durch FERET (83) [vgl. Gl. (43)] beschrieben. Sie

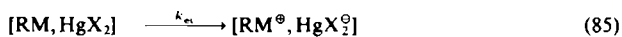
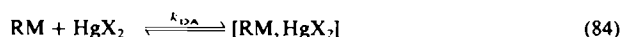
$$-RT \ln \frac{k}{k_0} = \Delta I_D + \Delta E + \Delta G_s \quad (83)$$

dürfte kaum zufällig sein, sondern muß als deutliche Bestätigung der Charge-Transfer-Formulierung verstanden werden.

Dies unterstreicht die große Ähnlichkeit zwischen dem CT-angeregten Zustand, d.h. dem photochemisch erzeugten Ionenpaar $[\text{RM}^\oplus, \text{X}_2^\ominus]^*$, und dem Übergangszustand, beispielsweise dem thermischen Ionenpaar $[\text{RM}^\oplus, \text{X}_2^\ominus]_\ddagger$, in der Halogenolyse. Die empfindliche Balance zwischen dem elektronischen Effekt ΔI_D , dem sterischen Effekt $\Delta E = \Delta w_p^*$ und der Solvatationsenthalpie ΔG_s , bestimmt somit die Reaktivitäten von Alkylmetallverbindungen bei der Halogenolyse, insbesondere im Hinblick auf Lösungsmittelwechsel.

4.5.4. Charge-Transfer-Mechanismus des elektrophilen Bindungsbruchs in Alkylmetallverbindungen durch Quecksilber(II)-Verbindungen

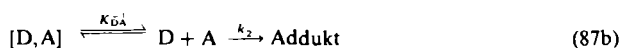
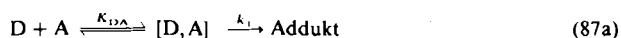
Der Mechanismus des elektrophilen Bindungsbruchs [Gl. (84)–(86)] weist als vorgeschaltetes Gleichgewicht die



Bildung von Alkylmetall-Quecksilber(II)-Komplexen [Gl. (84)] und als reaktionsgeschwindigkeitsbestimmenden Schritt die Bildung eines Ionenpaars [Gl. (85)] auf^[52]. Das wird durch die hervorragenden linearen Korrelationen in Abbildung 29, erhalten aus Gleichung (83), gestützt, da (83) einen direkten Zusammenhang zwischen dem Aktivierungsprozeß für den elektrophilen Bindungsbruch und Änderungen der elektronischen, sterischen und Solvatationsenthalpie bei der Bildung des Ionenpaars herstellt. Nach (84)–(86) werden die Produkte nach dem geschwindigkeitsbestimmenden Elektronenübertragungsschritt gebildet und stehen in engem Zusammenhang mit der spontanen Fragmentierung des Alkylmetall-Kations und der Rekombination im Lösungsmittelkäfig^[67]. Die Labilität von HgX_2^\ominus [formal ein Quecksilber(II)-Intermediat] ist in Einklang mit dem leichten dissoziativen Elektroneneinfang durch HgCl_2 unter Bildung von Cl^\ominus und HgCl^\ominus ^[68].

4.6. Diels-Alder-Cycloadditionen mit Tetracyanethylen

Schon in den frühesten Studien der Diels-Alder-Reaktion wurden vorübergehende Farbveränderungen registriert und Dien-Dienophil-Komplexen, die im weitesten Sinne als Intermediate angesehen wurden, zugeschrieben^[69]. Andrews und Keefer^[70] schenken diesen Farberscheinungen als erste Beachtung und ermittelten spektroskopisch, daß 1:1-Komplexe zwischen Arenen und Dienophilen wie Maleinsäureanhydrid oder Benzochinon auftraten. Vorübergehende Farberscheinungen wurden auch bei [2+2]-Cycloadditionen zwischen elektronenreichen Alkenen wie Arylvinylsulfiden und elektronenarmen Alkenen wie Tetracyanethylen beobachtet. Es war jedoch schwierig, zu einer quantitativen Aussage über die Bedeutung derartiger EDA-Komplexe zu gelangen, ja die Rolle solcher EDA-Komplexe wurde in der Mehrzahl mechanistischer Studien der Diels-Alder-Reaktion oder der [2+2]-Cycloaddition kaum oder gar nicht beachtet. Die Beteiligung von EDA-Komplexen zu entschlüsseln wird weiterhin dadurch kompliziert, daß nicht sicher ist, ob es sich bei ihnen tatsächlich um „Schlüssel-Intermediate“ im Zuge der Reaktion handelt [Gl. (87a)], oder ob sie nur mehr oder weniger unbeteiligte Komponenten eines ansonsten in eine Sackgasse führenden Gleichgewichts sind [Gl. (87b)].



Daher wurde die Notwendigkeit, EDA-Komplexe in mechanistische Überlegungen einzubeziehen, im allgemeinen ignoriert^[71]. Als Folge davon hatten experimentelle Hinweise, daß Diels-Alder-Reaktionen und die verwandten [2+2]-Cycloadditionen über EDA-Komplexe ablaufen, auf die meisten mechanistischen Analysen dieser synthetisch wichtigen Reaktionen nur eine geringe Wirkung^[72]. Da bislang die Grundzustandseigenschaften der EDA-Komplexe in thermischen Cycloadditionen im Vordergrund der Überlegungen standen, ist es interessant, die Rolle der EDA-Komplexe ausgehend von ihren CT-angeregten Zuständen zu betrachten.

4.6.1. Charge-Transfer-Korrelation

Der direkte Zusammenhang zwischen der Diels-Alder-Reaktion von Anthracen mit TCNE und der vorübergehenden CT-Absorption während der Reaktion ist im linken Teil von Abbildung 30a dargestellt, in der die logarithmierte Geschwindigkeitskonstante der Reaktion zweiter Ordnung gegen die CT-Übergangsenergie aufgetragen ist. Die lineare Abhängigkeit umfaßt Geschwindigkeitskonstanten, die sich um mehr als 10^6 unterscheiden und kann als (88) ausgedrückt werden^[73]; der Korrelationskoeffizient ist 0.99. Ein derartiger linearer Zusammenhang hat

$$\lg k = -15.4 h\nu_{CT} + 26 \quad (88)$$

große Ähnlichkeit mit FERET (56) für die elektrophile Bromierung, obwohl diese eindeutig einen anderen Reaktionstyp repräsentiert. Dennoch spricht die Äquivalenz der

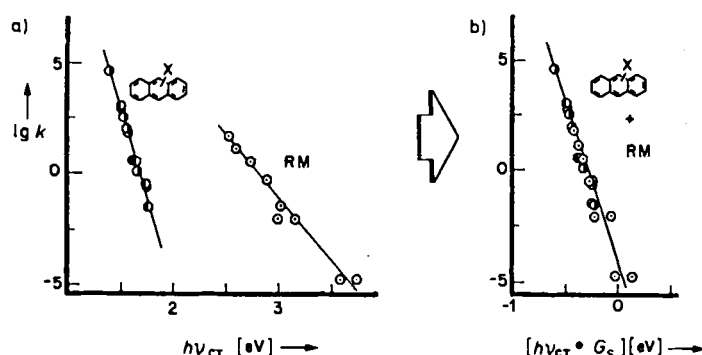


Abb. 30. a) Korrelation der logarithmierten Geschwindigkeiten k [$M^{-1}s^{-1}$] der Reaktionen von TCNE mit Anthracen und mit Alkylmetallverbindungen mit der Charge-Transfer-Übergangsenergie $h\nu_{CT}$ des EDA-Komplexes [73]. b) Vereinheitlichte Korrelation nach Berücksichtigung der Solvation entsprechend FERET (93). X ist beispielsweise H, 9-Me, 2-Me, 9-Et, 9-Br, 9,10-Me₂; RM = Et₃PbMe_{4-n} (n = 0–4), Me₄Sn, nBu₄Sn.

Gleichungen (56) und (88) für Gemeinsamkeiten im Aktivierungsschritt der elektrophilen Substitution und der [4+2]-Cycloaddition von Arendonoren. Wir wollen daher die Bedeutung des CT-angeregten Zustands von Arenen für verschiedene Acceptoren näher betrachten.

4.6.2. Natur des CT-angeregten Zustands von Arendonoren

Nach der Mulliken-Theorie für schwache EDA-Komplexe, wie es die für TCNE beschriebenen sind^[13], entspricht der spektrale Übergang $h\nu_{CT}$ einer Anregung aus dem neutralen Grundzustand in einen polaren elektronisch angeregten Zustand [Gl. (89)]. Der Stern bedeutet,



daß es sich um ein angeregtes Ionenpaar mit demselben mittleren Abstand r_{DA} wie dem im EDA-Komplex von Schema 5 handelt.

Ein solcher Franck-Condon-Prozeß kann durch zeitaufgelöste Picosekunden-Spektroskopie untersucht werden. Die Absorptionsspektren in Abbildung 31 oben zeigen klar das simultane Auftreten des Anthracen-Kations und des Tetracyanethylen-Anions unmittelbar nach dem Einstrahlen in die CT-Absorptionsbande mit einem 25ps-Laserpuls^[74]. Die Picosekunden-Absorptionsdaten liefern weder einen Hinweis auf die Existenz eines angeregten Zustands des EDA-Komplexes noch auf die Bildung irgendeines anderen intermediären Zustands oder Zwischenprodukts als Aren[•] und TCNE[•]. Die Elektronenübertragung vom Donor auf den Acceptor im EDA-Komplex findet somit tatsächlich zusammen mit der Absorption eines Photons statt. Dies ist eine direkte Bestätigung der Mulliken-Theorie^[13], nach der die Anregung des Charge-Transfer-Übergangs eines EDA-Komplexes mit einem relativ unpolaren Grundzustand zur Bildung eines Ionenpaares führt.

4.6.3. FERET für die Diels-Alder-Cycloaddition mit TCNE

Aus der bemerkenswerten Korrelation in Abbildung 30a, formuliert in Gleichung (88), schließen wir, daß die Bildung des Ionenpaares [Gl. (89)] dem Aktivierungsprozeß [Gl. (90)] für die Cycloaddition von Anthracenen an TCNE gleichkommt.

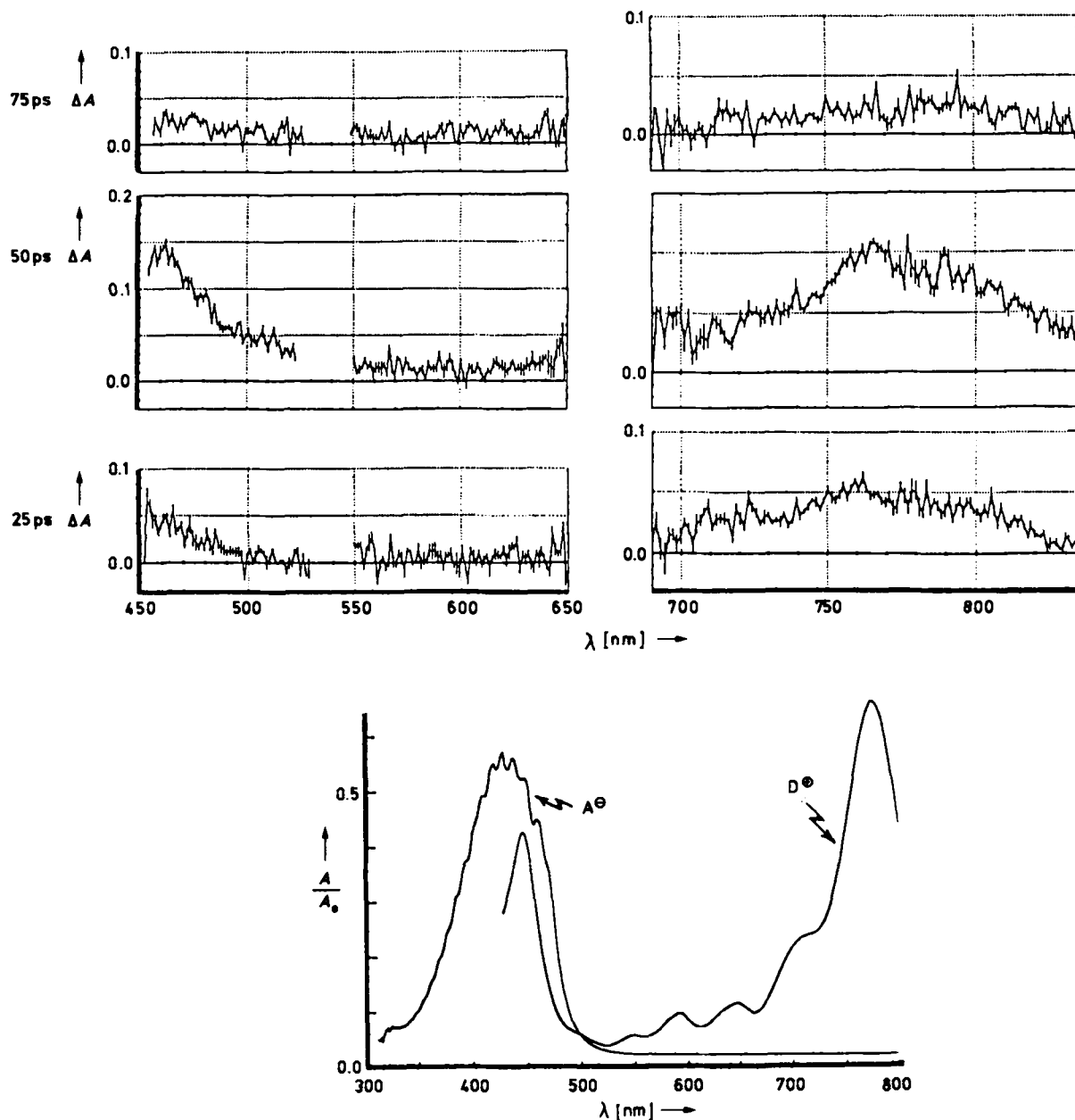
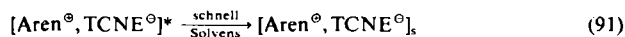


Abb. 31. Oben: Zeitaufgelöste Spektren des EDA-Komplexes aus 9-Cyananthracen und TCNE in CH_2Cl_2 : 25, 50 und 75 ps nach dem 532nm-25ps-Laserpuls. Unten: Absorptionsspektren des 9-Cyananthracen-Kations $\text{D}^{\bullet+}$ und des Tetracyanethylen-Anions $\text{A}^{\bullet-}$, die unabhängig durch spektroelektrochemische Methoden erhalten wurden.



Weiterhin nehmen wir an, daß das Ionenpaar $[\text{Aren}^{\bullet+}, \text{TCNE}^{\bullet-}]_s$ eine vernünftige Näherung des Übergangszustands einer thermischen Diels-Alder-Reaktion ist. Es sei jedoch daran erinnert, daß der Übergangszustand durch einen adiabatischen Prozeß erreicht wird, die CT-Anregung dagegen einen vertikalen Übergang bewirkt. Das CT-angeregte Ionenpaar von Gleichung (89) hat daher nur eine minimale Änderung der Solvation erfahren; diese erfolgt erst in einem anschließenden Relaxationsprozeß [Gl. (91)]. [Beispielsweise ist die Relaxation aus dem Franck-Condon-angeregten Zustand in den fluoreszierenden Gleichgewichtszustand für den EDA-Komplex aus Toluol und Benzoltetracarbonitril in Toluol mit einem au-

ßerordentlich großen Stokes-Shift von 34 kcal mol^{-1} verbunden^[75].]



Im Unterschied dazu muß die Bildung eines polaren Ionenpaars durch thermische Aktivierung ein adiabatischer Prozeß sein, der mit Änderungen in der Solvation einhergeht, wie durch den Index s in Gleichung (90) deutlich gemacht wird. Die Änderung der Freien Solvationsenthalpie G_s des Anthracen-Kations erhält man entsprechend Gleichung (38) aus dem Gasphasenionisationspotential und dem Potential E^0 der reversiblen Oxidation in Lösung. Die Solvationsenthalpie ergibt sich dann quantitativ durch die Beziehung^[76] $G_s = I_D - E^0 - C$, in der G_s die Än-

derung der Freien Solvatationsenthalpie relativ zu der des neutralen Arens, E^0 das Standard-Oxidationspotential des Arens und C eine Konstante sind. In C gehen das absolute Potential der Referenzelektrode sowie Phasengrenzpotentiale ein. Die Solvatationsenthalpien der Anthracen-Kationen, die auf diese Weise erhalten werden, sind bemerkenswert invariant^[77]. Das unterstreicht die wesentliche Übereinstimmung zwischen dem $[\text{Aren}^\oplus, \text{TCNE}^\ominus]$ -Ionenpaar des CT-angeregten Zustands [Gl. (89)] und dem des Übergangszustands [Gl. (90)]. Entsprechend kann die Freie-Enthalpie-Beziehung durch (92) ausgedrückt werden, was zur

$$\Delta G^\ddagger = h\nu_{\text{CT}} + \text{Konstante} \quad (92)$$

Verallgemeinerten Freien-Enthalpie-Beziehung (37) äquivalent ist, wenn die Änderungen in der Aren⁺-Solvatation invariant sind. Soweit dies zutrifft, kann in der Tat die einfache Beziehung (92) auf alle (elektrophilen) Reaktionen von Arenen angewendet werden, unabhängig davon, ob sie als Substitution, Addition usw. klassifiziert werden. Es ist nur logisch, sich nun Reaktionen dieser Donor-Acceptor-Paare zuzuwenden, in denen die elektrophile Komponente gleich bleibt und in denen die Änderung der Solvatation nicht als invariant betrachtet werden kann.

4.6.4. Quantitativer Vergleich der Cycloaddition an Anthracene und der Insertion in Kohlenstoff-Metall-Bindungen mit TCNE als gemeinsamem Elektronenacceptor

Ein wichtiger Beleg für die CT-Formulierung der Cycloaddition an Anthracene wäre die Demonstration ihres Zusammenhangs mit den Insertionen gemäß (39)–(41), insbesondere weil sich die Reaktionsgeschwindigkeiten um einen Faktor von mehr als 10^9 unterscheiden. Wenn bei der Diels-Alder-Reaktion tatsächlich eine CT-Aktivierung erfolgt, muß es einen direkten Zusammenhang mit dem Aktivierungsprozeß der Insertion von TCNE in Kohlenstoff-Metall-Bindungen geben, für den die CT-Wechselwirkungen bereits nachgewiesen sind^[27]. Ein solcher direkter Zusammenhang muß ungeachtet der augenfälligen Verschiedenheit der beiden in Abbildung 30a dargestellten Prozesse bestehen, nach der sich die lineare Freie-Enthalpie-Beziehung der Cycloaddition von der der Insertion in zwei wesentlichen Punkten unterscheidet: 1. Die $h\nu_{\text{CT}}$ -Werte für die Alkylmetallverbindungen sind etwa 1 eV höher als die für Anthracene. 2. Die Steigung der Korrelation für die Insertion ist um mehr als einen Faktor 2 kleiner als die der Korrelation für die Cycloaddition. Die Korrelationen in Abbildung 30a berücksichtigen Solvatationsunterschiede nicht ausdrücklich. Man muß die Solvatation jedoch berücksichtigen, denn die Werte G_s aus Gleichung (38)^[28] unterscheiden sich für die beiden Prozesse wesentlich. So ist G_s für Anthracen-Kationen ziemlich unabhängig von den Substituenten, für Alkylmetall-Kationen dagegen ist es nicht nur strukturabhängig, sondern auch deutlich größer^[73]. Wenn man die Solvatationsunterschiede ΔG_s berücksichtigt, lassen sich die in Abbildung 30a getrennten Linien bemerkenswert gut zu einer vereinigen (Abb. 30b). Somit können die Aktivierungsprozesse für beide Reaktionen von TCNE durch eine einzige, allgemeine Beziehung ausgedrückt werden [Gl. (93)].

$$\Delta G^\ddagger = h\nu_{\text{CT}} + G_s + \text{Konstante} \quad (93)$$

Nach Gleichung (93) ist die höhere Reaktivität von Alkylmetallverbindungen verglichen mit der von Anthracenen auf die größeren Änderungen der Solvatation während des Aktivierungsprozesses zurückzuführen. Anders ausgedrückt besteht kein prinzipieller Unterschied in den Aktivierungsbarrieren für Cycloadditionen und Insertionen mit Tetracyanethylen.

4.6.5. Quantitativer Vergleich der Bildung von Aren- und Alkylmetall-Kationen in Lösung

Die Aktivierungsprozesse der Cycloaddition an Anthracene und der Insertion in Kohlenstoff-Metall-Bindungen repräsentieren für TCNE als Elektrophil inner-sphere-Mechanismen der Elektronenübertragung. Daher leistet die Wechselwirkungsenergie w_p der Ionenpaare $[\text{Aren}^\oplus, \text{TCNE}^\ominus]$ bzw. $[\text{RM}^\oplus, \text{TCNE}^\ominus]$, die als Coulomb-Arbeitsterm abgeschätzt wird, einen wichtigen Beitrag zur Aktivierungsbarriere. An dieser Stelle tritt die Frage nach der Natur solcher Ionenpaare auf, insbesondere danach, ob die Ladungen voll ausgebildet sind und wie es um die strukturelle Integrität des Donor-Kations bestellt ist. (Man beachte, daß das Anion (TCNE^\ominus) beiden Prozessen gemeinsam ist.) Zur Behandlung dieses Problems wenden wir uns der chemischen Oxidation von Alkylmetallverbindungen und aromatischen Verbindungen durch outer-sphere-Eisen(III)-Oxidationsmittel $[\text{FeL}_3]^{3+}$ mit L = substituierte 1,10-Phenanthroline zu [siehe Gl. (18) bzw. (59)]. Die logarithmierten Geschwindigkeitskonstanten k_2 solcher outer-sphere-Elektronenübertragungen, bei denen die Kationen ohne nennenswerte Einflüsse der Gegenionen gebildet werden, lassen einen direkten Vergleich der zur Bildung der Aren-Kationen erforderlichen Energien mit den zur Bildung von Alkylmetall-Kationen erforderlichen zu. In Abbildung 32a ist $\lg k$ für die Oxidationen mit

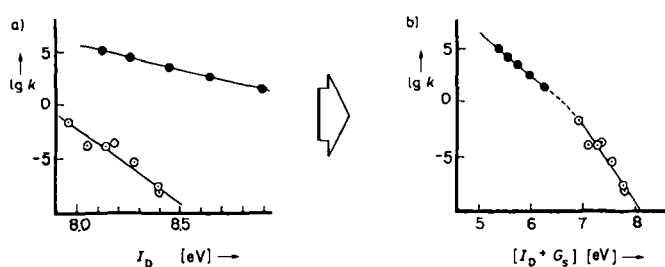


Abb. 32. Korrelation der Geschwindigkeiten der outer-sphere-Oxidation mit $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ und der Ionisationspotentiale I_D von Alkylmetallverbindungen (●) und aromatischen Verbindungen (○) a) ohne, b) mit Berücksichtigung der Kationensolvatation nach der Freien-Enthalpie-Beziehung in [73].

$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ gegen die Ionisationspotentiale der Alkylmetall- und der aromatischen Verbindungen aufgetragen^[73]. Die linearen Korrelationen entsprechen der Beziehung $\lg k = \alpha I_D + \text{Konstante}$, mit $\alpha = -16,9$ für die Arene und $-4,9$ für die Alkylmetallverbindungen. Wesentlich ist aber auch die Tatsache, daß bei diesen outer-sphere-Oxidationen die Reaktivität einer Alkylmetallverbindung mit einem bestimmten I_D bis zu einem Faktor von 10^9 größer sein kann als die einer aromatischen Verbindung mit demsel-

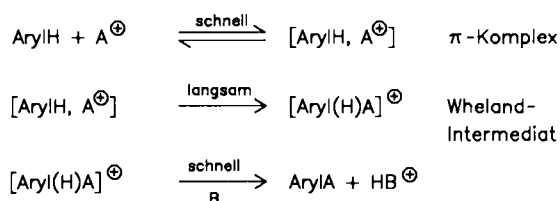
ben I_D . Wenn man jedoch den Unterschied in der Solvation des Kations einbezieht, folgt die Reaktivität der aromatischen Verbindungen demselben Trend wie die der Alkylmetallverbindungen (Abb. 32b). Die daraus resultierende Einheit von Alkylmetall- und aromatischen Verbindungen bezüglich outer-sphere-Elektronenübertragungen kann durch eine einzige lineare Freie-Enthalpie-Beziehung auf der Basis der Marcus-Theorie ausgedrückt werden (vgl. Abschnitt 4.3.2). An dieser Stelle sei betont, daß der drastische Effekt, den die Berücksichtigung der Kationensolvation für das Vereinigen der Korrelationen für die outer-sphere-Oxidation von aromatischen und Alkylmetallverbindungen in Abbildung 32b hat, dieselbe FERET ist, die zur Vereinigung der Korrelationen für die Ionenpaare des inner-sphere-Mechanismus in Abbildung 30b führt. Diese Gleichheit ist eine starke Stützung der CT-Formulierung für die Ionenpaare $[\text{Aren}^\oplus, \text{TCNE}^\ominus]$ und $[\text{RM}^\oplus, \text{TCNE}^\ominus]$ als Modelle für die Übergangszustände der Cycloadditionen und Insertionen von Tetracyanethylen.

5. Ionenpaare $[\text{D}^\oplus, \text{A}^\ominus]$ als reaktive Zwischenstufen

In Abschnitt 4 haben wir erfolgreich gezeigt, wie FERET (37) in Verbindung mit den logischen Folgerungen (43) und (44) quantitativ die Aktivierungsbarrieren einer Anzahl von organischen und metallorganischen Reaktionen beschreibt, die im allgemeinen als elektrophile oder nucleophile Prozesse betrachtet werden. Die entscheidende Frage ist nun, ob die Ionenpaare $[\text{D}^\oplus, \text{A}^\ominus]$ tatsächlich auf den Reaktionskoordinaten liegen. Wenn dem so ist, wie hängen derartige reaktive Zwischenstufen dann mit den Übergangszuständen der elektrophilen (oder nucleophilen) Prozesse zusammen?

Um diese Probleme zu behandeln, wählen wir zur weiteren Untersuchung willkürlich einen dieser Prozesse, die elektrophile aromatische Substitution, aus (siehe Abschnitt 4.1), da der unabhängige Nachweis der Existenz des Donor-Kations (d. h. $\text{ArylH}^\oplus = \text{D}^\oplus$)^[78] dessen Identifikation und das Erkennen seines Verhaltens erleichtert^[79]. Bevor wir dies jedoch tun, sei daran erinnert, daß die stationäre Konzentration eines derartigen Intermediats immer durch einen thermischen (adiabatischen) Prozeß begrenzt ist, da seine Zerfallsgeschwindigkeit notgedrungen viel größer ist als seine Bildungsgeschwindigkeit^[80]. Daher müssen mehrere indirekte Methoden angewendet werden, um zu untersuchen, ob $[\text{Aren}^\oplus, \text{A}^\ominus]$ eine reaktive Zwischenstufe in aromatischen Substitutionen ist. Der traditionelle Mechanismus der aromatischen Substitution mit einem Elektrophil A^\oplus ist in Schema 10 dargestellt^[32, 38].

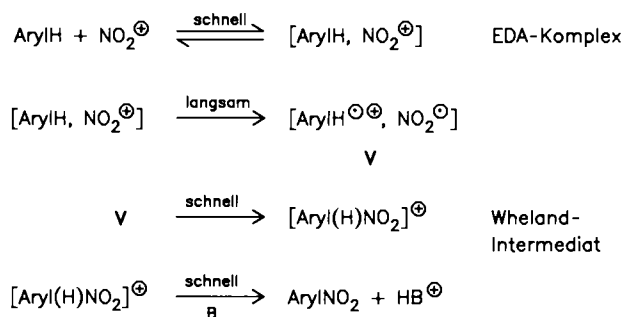
Wir wollen mit der Betrachtung einer der wichtigsten Klassen aromatischer Substitutionen, der Nitrierung mit $\text{A}^\oplus = \text{NO}_2^\oplus$, beginnen.



Schema 10. Traditioneller Mechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution.

5.1. Elektrophile Nitrierung von Arenen

Der Gedanke, daß eine Ladungsübertragung bei der Nitrierung von Arenen mit Nitryl-Kationen eine Schlüsselrolle spielt, wurde zuerst im Jahr 1945 von *Kenner*^[81] geäußert, der sich einen ersten Schritt vorstellte "which involves transference of a π -electron". Später postulierte *Brown* Charge-Transfer-Komplexe als Intermediate, und *Nagakura* et al. lieferten weitere theoretische Stützen für eine Eielektronenübertragung zwischen einem aromatischen Donor (ArylH) und einem Elektrophil wie NO_2^\oplus ^[82]. Trotz bemerkenswerter Arbeiten von *Pederson*, *Perrin*, *Eberson* und anderen^[83] wurde dieser Mechanismus der Nitrierung und verwandter elektrophiler aromatischer Substitutionen nicht allgemein akzeptiert^[84]. Die wichtigste Frage ist nach allgemeiner Vorstellung die nach dem oder den Aktivierungsprozessen, die zum wohletablierten Wheland- oder σ -Intermediat führen^[85]. Im Elektronenübertragungsmechanismus (Schema 11) ist die Bildung des Radikalpaars **V** geschwindigkeitsbestimmend.



Schema 11. Elektronenübertragungsmechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution.

Dementsprechend wären die Eigenschaften und das Verhalten des engen Radikalpaars **V** entscheidend für die Erklärung der zahlreichen Facetten^[86] der elektrophilen aromatischen Nitrierung. Daher ist es besonders wichtig zu wissen, ob **V** wirklich zu den entsprechenden Wheland-Intermediaten führt, und das in den Mengenverhältnissen, die erforderlich sind, um die Isomerenverteilung bei aromatischen Nitrierungen zu erklären. Bisher ist jedoch wegen seiner der Erwartung entsprechenden kurzen Lebensdauer kein unabhängiger Nachweis von **V** gelungen. Seine Zerfallsgeschwindigkeit wird immer größer sein als seine Bildungsgeschwindigkeit, so daß offensichtlich ein alternativer Ansatz erforderlich ist, um die Gültigkeit des Elektronenübertragungsmechanismus zu testen.

Durch zeitaufgelöste Picosekunden-Spektroskopie wurden die relevanten photophysikalischen und photochemischen Prozesse bestimmt, die mit der Charge-Transfer-Anregung eines Arenkomplexes wie dem aus Anthracen und Tetranitromethan (TNM) in Zusammenhang stehen^[87]. Für benzoide Donoren ArylH läßt sich die Bildung des relevanten Radikalpaars durch Charge-Transfer-Anregung gemäß (94)–(96) formulieren. Mit dieser Beschreibung sind alle experimentellen Beobachtungen im Zusammenhang mit aromatischen Donoren und TNM in Einklang^[88]. So führt die Umsetzung von *p*-Dimethoxybenzol (DMB) mit TNM sofort zum EDA-Komplex von Gleichung (94) (Abb. 33a). Die stationären Konzentrationen

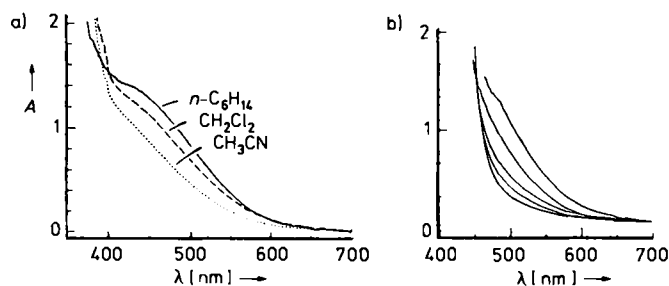


Abb. 33. a) Charge-Transfer-Spektren des EDA-Komplexes aus DMB und TNM in mehreren Lösungsmitteln. b) Löschen der CT-Bande durch konstante Bestrahlung bei $\lambda > 425$ nm nach (von oben nach unten) 0, 45, 120, 165 und 275 min.

dieser binären Komplexe sind wegen der kleinen Werte für K , wie sie nach der Methode von *Benesi und Hildebrand* gemessen wurden^[89], gering. Die Aktivierung des EDA-Komplexes durch spezifische Einstrahlung in die CT-Bande (Abb. 33b) bewirkt, wie nach der Mulliken-Theorie^[13] erwartet, eine photoinduzierte Elektronenübertragung [Gl. (95)]. Der irreversible Zerfall, der der Elektronenübertragung auf TNM folgt, führt zu der Dreikomponentenspezies **VI** [siehe Gl. (96) und Abb. 34]. Die Quantenausbeute Φ von ca. 0.5 ähnelt der früher für Anthracen erhaltenen (0.7)^[90]. Derart hohe Quantenausbeuten zeigen

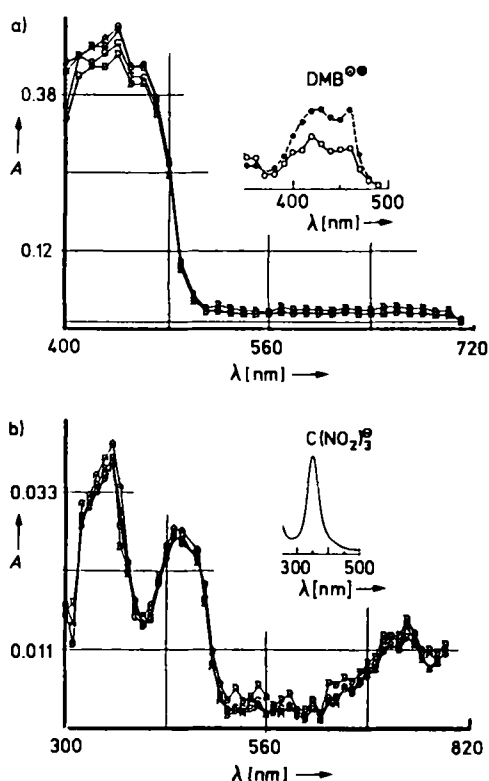


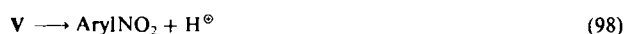
Abb. 34. Transienten-Absorptionsspektren der Anregung der EDA-Komplexe aus a) 0.2 M DMB und 0.15 M TNM, b) 0.1 M DMB und 0.02 M TNM in CH_2Cl_2 mit einem 25ps-Laserpuls bei $\lambda = 532$ nm. Die kleinen Abbildungen geben die Absorptionsspektren a) von $\text{DMB}^{\bullet\bullet}$, b) von $\text{C}(\text{NO}_2)_3^{\bullet\bullet}$ (als Tetrabutylammoniumsalz) wieder.

direkt die Effizienz der Bildung der Dreikomponentenspezies nach Gleichung (96) relativ zur „Energieverschwendung“ durch eine Elektronenrückübertragung nach Gleichung (95). Darüber hinaus garantiert die kurze Lebensdauer (< 3 ps) von $\text{TNM}^{\ominus\ominus}$, daß $\text{ArylH}^{\oplus\oplus}$ und NO_2^{\ominus} als enges, im Lösungsmittelkäfig gefangenes Radikalpaar entstehen, da in dieser kurzen Zeit keine Konkurrenz durch Diffusionsprozesse möglich ist^[87,91]. Die Charge-Transfer-Anregung ist somit eine experimentelle Möglichkeit zur Bildung eines engen Radikalpaars $[\text{ArylH}^{\oplus\oplus}, \text{NO}_2^{\ominus}]$ **V** in ausreichender Konzentration, in einem definierten elektronischen Zustand sowie mit einer bestimmten geometrischen Konfiguration. In Verbindung mit der Beobachtung der schnellen Kinetik, die durch photolytische Laserblitz-Techniken ermöglicht wird, konzentrieren wir uns nun auf die Reaktionspfade, über die das Radikalpaar zu den Nitrierungsprodukten zerfällt.

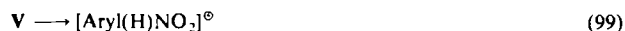
Die ausgezeichnete Materialbilanz bei der Charge-Transfer-Nitrierung von DMB erfordert, daß sich die Dreikomponentenspezies **VI** quantitativ gemäß (97) in die Nitrierungsprodukte umwandelt^[88].



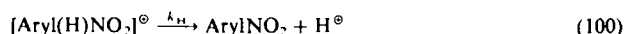
Das Fehlen eines kinetischen Deuterium-Isotopeneffekts erfordert, daß die Umwandlung spontan und ohne Unterscheidung der reaktiven Zwischenstufen erfolgt. Letzteres ist nicht in Einklang mit dem Zerfall von **VI** als Ionenpaar $[\text{ArylH}^{\oplus\oplus}, \text{C}(\text{NO}_2)_3^{\ominus}]$ durch eine Protonenübertragung auf das schwach basische Trinitromethanid. Darüber hinaus hat die Anwesenheit von zusätzlichem Trinitromethanid (als Tetrabutylammoniumsalz zugegeben) praktisch keinen Einfluß auf die Richtung der Reaktion oder ihre Kinetik. Demnach handelt es sich bei $\text{C}(\text{NO}_2)_3^{\ominus}$ eher um einen harmlosen Zuschauer, soweit die Umwandlung der Dreikomponentenspezies **VI** in Gleichung (97) betroffen ist. Daraus folgt, daß das Verschwinden des Aren-Radikalkations in direktem Zusammenhang mit seiner Wechselwirkung mit NO_2^{\ominus} stehen muß [Gl. (98)].



In der Tat wurden die Radikalkationen mehrerer Arene durch andere experimentelle Methoden, insbesondere durch elektrochemische Oxidation hergestellt^[79]. Diese Aren-Radikalkationen sind schwache Brønsted-Säuren, reagieren jedoch leicht unter Addition an den aromatischen Kern^[92] [Gl. (99)].



Bei dem σ -Addukt in Gleichung (99) handelt es sich um das Wheland-Intermediat der elektrophilen Nitrierung, das bekanntermaßen bei der Deprotonierung nach Gleichung (100) keinen kinetischen Deuterium-Isotopeneffekt



zeigt^[93,94]. Die verschiedenen Wheland-Intermediate (siehe Schema 7 in Abschnitt 4.1.5) entstehen also aus dem Radikalpaar **V** nach Gleichung (99). Daraus folgt, daß sich die Isomerenverteilung der Nitrierungsprodukte di-

rekt aus den relativen Additions- und Geschwindigkeiten an die verschiedenen Kernpositionen abgeleitet, sofern die Additionen irreversibel sind und/oder das σ -Addukt schnell deprotoniert wird. Daher ist der enge Zusammenhang, der zwischen den Spindichten an den Kernpositionen von $\text{ArylH}^{\oplus\oplus}$ und der Isomerenverteilung bei aromatischen Nitrierungen beobachtet wird^[33], ein klarer Hinweis auf den Zerfall eines Radikalpaars zum Wheland-Intermediat.

Durch zeitaufgelöste Spektroskopie des Radikalkations $\text{ArylH}^{\oplus\oplus}$ sind Einblicke in seine Bildung möglich. So kann wegen der relativ großen Lebensdauer des Radikalkations von DMB das Radikalpaar **V** in $\text{ArylH}^{\oplus\oplus}$ und NO_2^\ominus als praktisch „freie“ Spezies auseinander diffundieren [Gl. (101)]^[95]. Der Prozeß zweiter Ordnung mit der Geschwin-



digkeitskonstante k_2 für das Verschwinden von $\text{DMB}^{\oplus\oplus}$ in Tabelle 7 repräsentiert dann die Rekombination dieser getrennten Spezies zum Wheland-Intermediat [Gl. (102)].



Bei anderen Arenen ist das Zerfallsmuster der spektralen Transienten in starkem Maße von der Stabilität des Radikalkations, die durch Messung der Einelektronen-Oxidationspotentiale E_{ox}^\ominus [Gl. (103)] bestimmt wird, abhängig^[96].

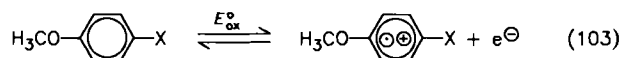


Tabelle 7. Kinetik der Nitrierung mit Elektronenübertragung von Arenen $p\text{-H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}$.

E_{ox}^\ominus [V vs SCE] [a]	X	Reaktionsordnung [b]	k [c]
1.30	Methoxy	2	1.0×10^4
1.67	Methyl	2	2.5×10^5
2.12	Fluor	1	1.9×10^4
2.00	Chlor	1	2.4×10^4
1.78	Brom	1	3.7×10^4

[a] In Acetonitril mit 0.1 M Bu_4NClO_4 bei 25°C gemäß Gleichung (103). [b] 2 und 1 stehen für eine Reaktion zweiter bzw. erster Ordnung. [c] In $\text{A}^{-1} \text{s}^{-1}$ bei zweiter Ordnung, in s^{-1} bei erster Ordnung (A = Einheit der Absorption).

Der direkte Vergleich von E_{ox}^\ominus in Tabelle 7 soll den wesentlichen Einfluß von Substituenten X [Gl. (103)] auf die inhärente Stabilität von Radikalkationen verdeutlichen. Der Zerfall der spektralen Transienten bei der Nitrierung spiegelt die Stabilität der aromatischen Radikalkationen wider. Beispielsweise zerfällt das Radikalkation von *p*-Methylanisol ähnlich dem langlebigen Radikalkation von DMB in Acetonitril nach einer Kinetik zweiter Ordnung^[88]. Der große Unterschied in den Geschwindigkeiten der diffusionskontrollierten Rekombination dieser $\text{ArylH}^{\oplus\oplus}$ mit NO_2^\ominus (siehe Spalte 4 in Tabelle 7) ist in Einklang mit den relativen Stabilitäten der Edukt-Arene ($\Delta E_{\text{ox}}^\ominus = 8.5 \text{ kcal mol}^{-1}$, Spalte 1 in Tabelle 7). Eine weitere größere Lücke trennt die Stabilitäten der Radikalkationen von *p*-Methylanisol und *p*-Fluoranol, dem am wenigsten reaktiven Halogenanol. Es ist beeindruckend, daß alle *p*-Halogenanol-Radikalkationen mit NO_2^\ominus nach einer Kinetik erster Ordnung reagieren (vgl. Abb. 35)^[96]. Dieses Zer-

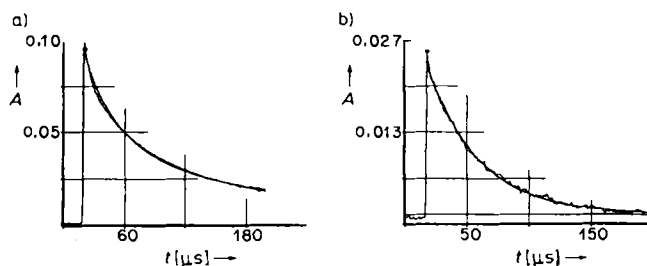
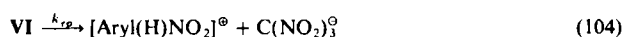
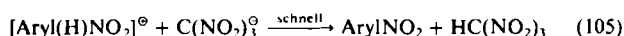


Abb. 35. Geschwindigkeit der Abnahme der Absorption des Radikalkations a) von *p*-Methylanisol, b) von *p*-Chloranol nach zweiter bzw. erster Ordnung. Die Radikalkationen wurden durch CT-Anregung der EDA-Komplexe aus 0.2 M Donor und 0.4 M TNM in Acetonitril erhalten.

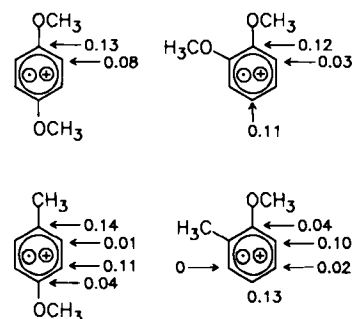
fallsmuster legt den Gedanken sehr nahe, daß die CT-Nitrierung durch einen Zusammenbruch des Lösungsmittelkäfigs des engen Radikalpaars $[\text{ArylH}^{\oplus\oplus}, \text{NO}_2^\ominus]$ von Gleichung (104) vor der diffusionskontrollierten Trennung erfolgt, außer wenn es sich bei dem Anisol-Kation um eine relativ stabile Spezies handelt, wie dies für die *p*-methyl- oder *p*-methoxysubstituierten gilt. Ein solcher Mechanismus der Nitrierung resultiert aus der Wirkung polarer Lösungsmittel, die in **VI** bevorzugt das Anion vom Kation und von NO_2^\ominus trennen. Bei dem σ -Addukt in Gleichung (104) handelt es sich um das Wheland-Intermediat der



elektrophilen Nitrierung^[38]. Als solches ist es direkt mit den klassischen Arbeiten von *Melander*^[93], der als erster die schnelle, irreversible Deprotonierung von Wheland-Intermediaten [Gl. (105)] formulierte, verknüpft.

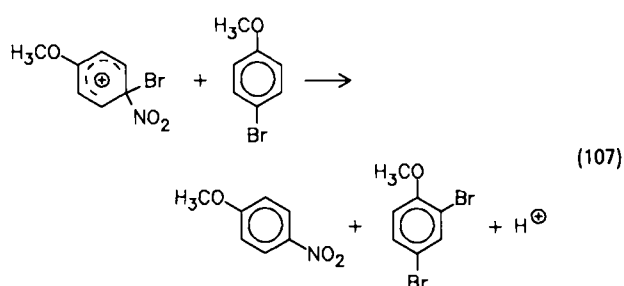
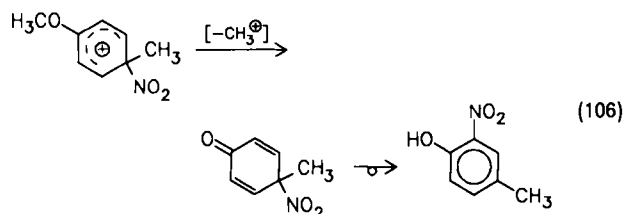


Die Isomerenverteilung stellt sich bei der CT-Nitrierung während des Zerfalls des Radikalpaars entsprechend Gleichung (99) ein. Da es sich hierbei um einen exergonen Prozeß handeln dürfte, sollte der Übergangszustand für die Bildung des σ -Addukts nach Schema 7 dem aromatischen Radikalkation stark ähneln. Daher dürfte die Ladungsdichte in $\text{ArylH}^{\oplus\oplus}$ ein wichtiger Faktor für die Regioselektivität im aromatischen Ring sein^[33]. In einer ersten Näherung wird das Radikalkation $\text{ArylH}^{\oplus\oplus}$ beim Zerfall von **V** regiospezifisch an der Stelle mit der höchsten Elektronenspindichte angegriffen werden. Letztere läßt sich aus ESR-Spektren bestimmen; in den Radikalkationen von Anisol und seinen Derivaten sind es die Positionen *ortho* und *para* zur Methoxygruppe (Schema 12)^[79].



Schema 12. Elektronenspindichten in den Radikalkationen von Anisolderivaten.

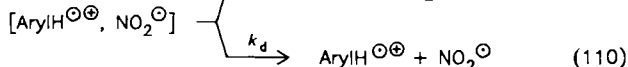
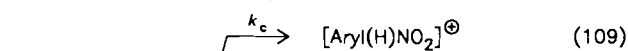
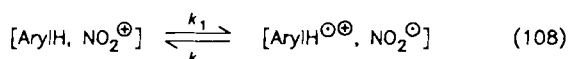
Die Isomerenverteilung bei CT-Nitrierungen ist dieselbe wie bei der konventionellen elektrophilen Nitrierung mit Nitriersäure^[86, 96], und auch die Nebenprodukte der CT-Nitrierung ähneln denen elektrophiler Nitrierungen stark. Insbesondere sind die Demethylierung der Methoxygruppe unter Bildung von Nitrophenolen und die Transbromierung von 4-Bromanisol unter Bildung eines Gemisches aus 4-Nitroanisol und 2,4-Dibromanisol symptomatisch für den Zerfall eines Radikalpaars über eine Reaktion an der *ipso*-Position. Dabei entstehen σ -Addukte, die den Wheland-Intermediaten, von denen derartige Umwandlungen bekannt sind [Gl. (106) und (107)], ähneln.



Es sei betont, daß der Vergleich des Verhaltens verschiedener *para*-substituierter Anisole zeigt, daß der Zerfall des Ionenpaars stark von der Stabilität des Radikalkations abhängt und beim besonders stabilisierten *p*-Methoxyanisol-Radikalkation gar nicht mehr beobachtet wird^[88]. Die Geschwindigkeit des Ionenpaarzerfalls steigt bei *para*-substituierten Anisol-Kationen in der Reihenfolge Methyl < Fluor < Chlor < Brom, was der Reihenfolge der Oxidationspotentiale E_{ox}^0 der Anisole entspricht. Darüber hinaus steigt die Geschwindigkeit des Radikalpaarzerfalls in derselben Reihenfolge, jedoch wechselt die Kinetik von zweiter Ordnung für *p*-Methylanisol zu erster Ordnung für alle Halogenanisole. Letzteres zeigt die Bedeutung eines verzweigten Prozesses für den Zerfall des Radikalpaars aus VI bei reaktiven Radikalkationen [siehe Gl. (108)–(110)].

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen unterstreichen die große Ähnlichkeit zwischen elektrophiler und Charge-Transfer-Nitrierung, insbesondere hinsichtlich der spektralen Transienten sowie der Haupt- und Nebenprodukte. Da letztere für Reaktionen über Aren-Radikalkationen symptomatisch sind, erstreckt sich diese Parallelität auf einige gemeinsame reaktive Zwischenstufen. Daher würde die ökonomischste Beschreibung der elektrophilen Nitrierung auch einen Reaktionspfad einschließen, der der Charge-Transfer-Nitrierung über ein Radikalienpaar V (Schema 11) entspricht. Dieser Mechanismus unterscheidet sich von der konventionellen Formulierung (Schema 10), in der das $[ArylH, NO_2^+]$ -Paar in *einem* Schritt und nicht über das Radikalienpaar V in das Wheland-Intermediat umgewandelt wird. Durch FERET (45) konnte ge-

zeigt werden, daß die Aktivierungsbarrieren (d.h. die Enthalpien) für diese beiden Prozesse sehr ähnlich sind^[33]. Entsprechend kann man den Mechanismus von Schema 11 unter einem anderen Blickwinkel betrachten, nämlich unter dem der Lebensdauer des Radikalpaars V. Im einen Extremfall, dem sehr kurzer Lebensdauer, entspricht das Radikalpaar dem Übergangszustand eines konzertierten Einstufenprozesses, im anderen Extremfall, dem sehr langer Lebensdauer, ist es durch seine diffusionskontrollierte Trennung charakterisiert. Die Gleichungen (108) bis (110)

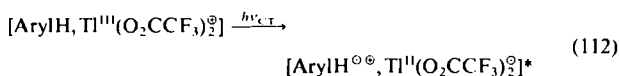
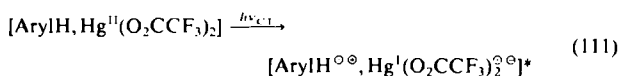


beschreiben diesen Zusammenhang in einem kinetischen Kontext^[85]: Der effektive Zerfall des Radikalpaarkäfigs zum Wheland-Intermediat wird durch $k_c \gg k_d$ repräsentiert. Damit ist die Zeitskala des „konzertierten“ Prozesses durch Diffusionskorrelationszeiten von $< 10^{-11}$ s begrenzt. Gilt dagegen $k_c \ll k_d$, werden Nebenreaktionen als Resultat der diffusionskontrollierten Trennung von $ArylH^{\oplus}$ und NO_2^{\ominus} konkurrenzfähig. Die Experimente mit *p*-Methoxyanisol gehören klar in die zweite Kategorie, da die Nitrierungsprodukte im μ s/ms-Bereich gebildet werden. Nichtsdestoweniger können $ArylH^{\oplus}/NO_2^{\ominus}$ -Paare mit hoher Effizienz gemäß Gleichung (102) rekombinieren. Als Konkurrenz zur Diffusion tritt der Zusammenbruch des Käfigs von $ArylH^{\oplus}$ und NO_2^{\ominus} gemäß Gleichung (109) auf. Somit ermöglicht die Formulierung über Radikalpaare eine Vereinheitlichung der Behandlung von elektrophiler und Charge-Transfer-Nitrierung. In der Tat kann man mit ihr all die experimentellen Beobachtungen für aromatische Donoren ziemlich eindeutig erklären. Wir wollen uns nun zwei aromatischen Substitutionen zuwenden, die sich in erster Linie durch die Ladung des Elektrophils unterscheiden.

5.2. Aren-Aktivierung mit isoelektronischen Quecksilber(II)- und Thallium(III)-Elektrophilen

Die Zerteilung der elektrophilen aromatischen Substitution in eine nach dem Elektronenübertragungsmechanismus und eine mehr konventionelle tritt bei der Mercurierung und Thallierung von Arenen besonders klar zu Tage. Die isoelektronischen Elektrophile $Hg(O_2CCF_3)_2$ und $Tl(O_2CCF_3)_2$ unterscheiden sich nur in ihrer Ladung und können daher zum direkten Vergleich herangezogen werden. Quantitative spektrophotometrische Untersuchungen haben gezeigt, daß sich die während der Mercurierung und der Thallierung beobachteten Transienten-Charge-Transfer-Absorptionsspektren von denjenigen elektrophilen Spezies ableiten, die die Reaktionskinetik bestimmen, d.h. von $Hg(O_2CCF_3)_2$ bzw. $Tl(O_2CCF_3)_2^{\oplus}$ ^[97]. Ihre π -Komplexe mit Arenen, $[ArylH, Hg(O_2CCF_3)_2]$ und $[ArylH, Tl(O_2CCF_3)_2^{\oplus}]$, sind sich sowohl im Grundzustand als auch im CT-angeregten Zustand sehr ähnlich. Für die

Quecksilber(II)-Komplexe ist der relevante Charge-Transfer-Übergang (111) und für die Thallium(III)-Komplexe (112).



In Einklang mit der Mulliken-Theorie haben beide Serien von π -Komplexen im CT-angeregten Radikalpaar das Aren-Kation gemeinsam. Die Steigung von 1.3 in der linearen Korrelation der $h\nu_{\text{CT}}$ -Werte für (111) und (112) für verschiedene Arene zeigt an, daß die Energie der Charge-Transfer-Anregung beim kationischen π -Komplex mit $\text{Tl}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2^{\bullet-}$ nur etwa 30% empfindlicher auf Wechsel in der Arenstruktur reagiert als beim Komplex mit $\text{Hg}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$. Ansonsten zeigen beide Serien paralleles Verhalten bei der Umwandlung in den CT-angeregten Zustand. Die Ähnlichkeit der π -Komplexe von sterisch gehinderten 1,3,5-Trialkylbenzolen mit $\text{Hg}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ und mit $\text{Tl}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2^{\bullet-}$ zeigt, daß die CT-Wechselwirkung über ziemlich große Entfernung erfolgt. Letzteres wurde röntgenstrukturanalytisch durch die beiden langen Hg—C-Bindungen im η^2 -Komplex von Quecksilber(II) und Hexamethylbenzol bestätigt^[98]. Folglich wirken sich kleinere Unterschiede der sterischen Eigenschaften von $\text{Hg}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ und $\text{Tl}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2^{\bullet-}$ weder im Grundzustand noch im CT-angeregten Zustand auf den π -Komplex aus. Weiter belegen kinetische Untersuchungen, daß tatsächlich $\text{Hg}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ und $\text{Tl}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2^{\bullet-}$ die entscheidenden Elektrophile bei der Mercurierung bzw. der Thallierung sind. Die Trends in der Reaktivität können für beide Typen der Metallierung quantitativ anhand einer abgestuften Serie von Arenen, die von Pentamethylbenzol als reaktivstem bis zu Chlorbenzol als am wenigsten reaktiven Aren reicht, verglichen werden. Die relative Reaktivität eines Arens gegenüber elektrophiler Metallierung wird durch den Unterschied der Freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G_r^+ = -2.3RT \lg k/k_0$ repräsentiert, wobei k die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion zweiter Ordnung ist und der Index r bedeutet, daß Änderungen relativ zum willkürlich als Referenz-Aren gewählten Benzol (k_0) betrachtet werden. Der direkte Vergleich von Mercurierung und Thallierung ist in Abbildung 36 wiedergegeben, in der die Logarithmen des Verhältnisses k/k_0 ($=k_{\text{rel}}$) für die Mercurierung gegen die für die Thallierung in Trifluoressigsäure aufgetragen sind. Die bemerkenswerte lineare Freie-Enthalpie-Beziehung erstreckt sich bezüglich k_{rel} über mehr als sechs Zehnerpotenzen mit einer 1:1-Beziehung, wie aus der Übereinstimmung der Meßpunkte mit der Geraden der Steigung 1 hervorgeht. Mit anderen Worten, die in Abhängigkeit von der Arenstruktur zum Überwinden der Aktivierungsbarriere wichtigen Faktoren sind bei der Mercurierung und bei der Thallierung die gleichen.

Die relativen Reaktivitäten von Arendonoren hinsichtlich der Metallierung werden durch die Differenzen der Freien Aktivierungsenthalpie ΔG_r^+ repräsentiert. Die CT-Übergangsenergien $h\nu_{\text{CT}}$ ihrer π -Komplexe können aus den Absorptionsspektren durch eine ähnliche verglei-

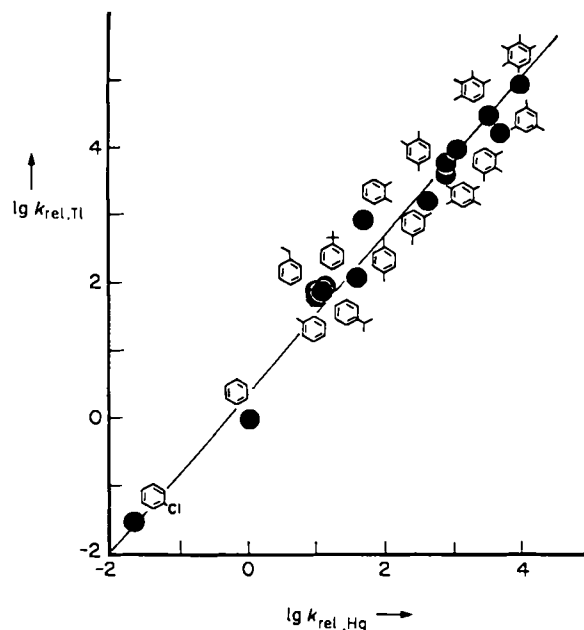


Abb. 36. Direkter Zusammenhang der relativen Reaktivitäten k_{rel} von Arenen bei der Mercurierung (Abszisse) und der Thallierung (Ordinate).

chende Methode bestimmt werden: $\Delta h\nu_{\text{CT}} = h\nu_{\text{CT}} - h\nu_{\text{CT}}^0$, wobei $h\nu_{\text{CT}}^0$ die CT-Übergangsenergie des π -Komplexes von Benzol ist^[133].

Die Korrelation der Aktivierungsbarriere mit den CT-Übergangsenergien in Abbildung 37 für Quecksilber(II)

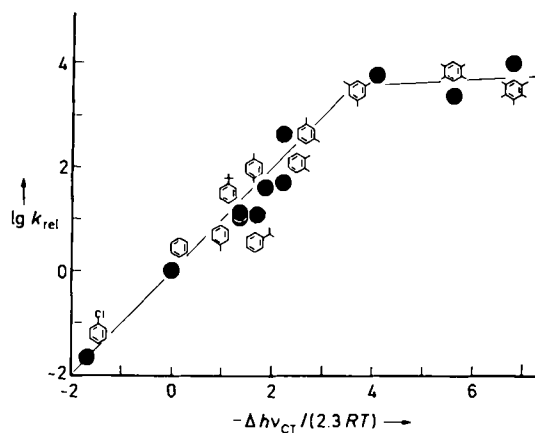
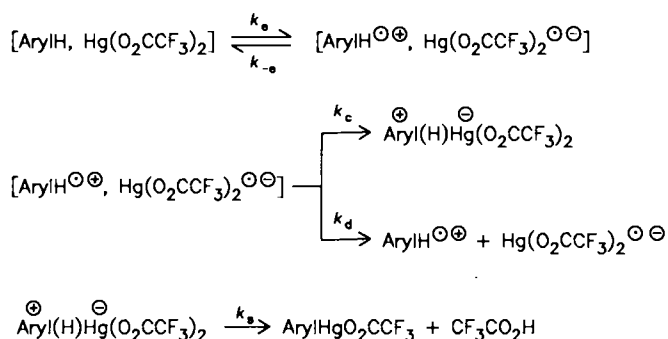


Abb. 37. Korrelation der k_{rel} von Arenen bei der Mercurierung mit der CT-Übergangsenergie entsprechend FERET (45). Die ansteigende Gerade wurde willkürlich mit der Steigung 1 gezeichnet. $T = 25^\circ\text{C}$.

zerfällt klar in zwei Teile^[97]. Am unteren Ende der Reaktivitätsskala (von Chlorbenzol bis zu den Xylole) beobachtet man einen linearen Verlauf mit einer Steigung nahe 1. Mit anderen Worten, diese Mercurierungsgeschwindigkeiten sind – wie durch FERET (45) beschrieben – eng mit dem CT-angeregten Zustand des π -Komplexes korreliert. Dagegen zeigt die kleine Steigung für die reaktivsten Arene (Mesitylen bis Pentamethylbenzol), daß diese alle mit praktisch derselben Geschwindigkeit metalliert werden, unabhängig von den Eigenschaften des Donors, die sich aus den CT-Übergangsenergien der π -Komplexe ergeben. Analoges wird bei der Wechselwirkung derselben Arene mit Thallium(III) beobachtet.

Die in Gleichung (45) ausgedrückte lineare Freie-Enthalpie-Beziehung verknüpft die Aktivierungsbarriere ΔG^\ddagger für die aromatische Substitution direkt mit der CT-Übergangsenergie $h\nu_{CT}$ des π -Komplexes. Da $h\nu_{CT}$ in die Energiebilanz der Aren-Photoionisationen (111) und (112) eingeht, legt die gefundene Korrelation nahe, daß diese Aren-Ionenpaare vernünftige Näherungen für den Übergangszustand der Mercurierung bzw. Thallierung sind. Ein solcher Schluß beruht auf kinetischen und spektroskopischen Befunden für die elektronenärmeren Arene von Chlorbenzol bis zu den isomeren Xylole in Abbildung 37. Darüber hinaus kann das Abflachen der Kurve beim Übergang zu den elektronenreicheren Arenen folgendermaßen mit diesem Gedanken in Einklang gebracht werden: Man stelle sich ein verallgemeinertes kinetisches Schema vor, das die Aren-Ionenpaare berücksichtigt (Schema 13).



Schema 13. Verallgemeinertes Schema zur Arenmetallierung mit Hg^{II} -Verbindungen.

Gemäß Schema 13 erfolgt der Aktivierungsschritt der elektrophilen Substitution, der mit der Photoaktivierung des π -Komplexes [Gl. (111)] in Zusammenhang zu bringen ist, aus der thermischen Umwandlung ($\lg k_e$) zum Aren-Ionenpaar. Der produktbestimmende Schritt (k_i) hängt dann von den Geschwindigkeitskonstanten k_c und k_d für den Zerfall des Wheland-Intermediats bzw. die diffusionskontrollierte Dissoziation in freie Ionen ab. Da die Geschwindigkeitskonstante k_d bei einem vorgegebenen Elektrophil für eine Reihe strukturell verwandter Arene im wesentlichen konstant bleiben dürfte, wird die Geschwindigkeit der aromatischen Substitution vorwiegend durch den Wert von k_c bestimmt. Wenn aus irgendeinem Grund der Zerfall des Aren-Ionenpaares verlangsamt ist, dürfte die Elektronenrückübertragung (k_{-e}) als Konkurrenz Bedeutung erlangen. Unter diesen Umständen würde die Reaktionsgeschwindigkeit nicht länger der linearen Freien-Enthalpie-Beziehung (45) folgen. Unter bestimmten Bedingungen wird die Elektronenrückübertragung in der Tat dominieren (d.h. $k_{-e} \gg k_c$), und man kann sich vorstellen, daß dann kaum noch eine thermische Reaktion stattfindet. Die experimentellen Befunde, die a) elektronische, b) sterische und c) lösungsmittelbedingte Effekte sowie d) Produktuntersuchungen betreffen, können mit Schema 13 unter dem Gesichtspunkt der Leichtigkeit, mit der ein Aren-Ionenpaar zerfällt, in Einklang gebracht werden:

a) *Elektronische Effekte* beim Zerfall des Aren-Ionenpaares können als Einfluß der Substituenten auf die Spindichte im einfach besetzten Orbital (SOMO) angesehen werden, das an der mit k_c ablaufenden Bindungsbildung (Schema 13) beteiligt ist. Zum Beispiel ist in Mesitylen der

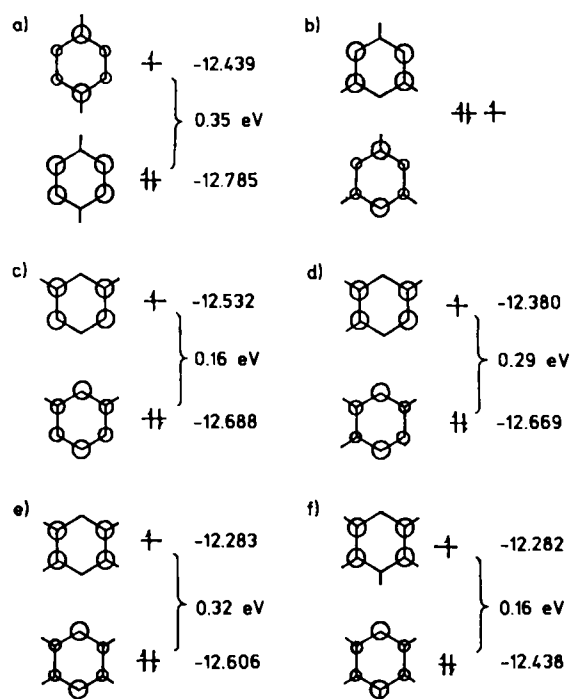
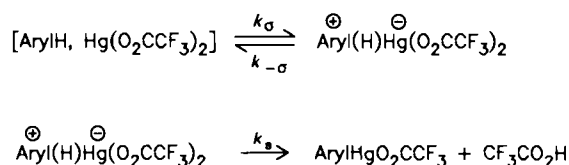


Abb. 38. Symmetrien und Energien von HOMO und SOMO der Radikalkationen von a) *p*-Xylol, b) Mesitylen, c) *m*-Xylol, d) Pseudocumol, e) Durol, f) Pentamethylbenzol.

Zerfall des Paares durch Reaktion an jeder der drei unsubstituierten Positionen ungehindert, da das SOMO zu einem entarteten MO-Satz gehört (siehe Abb. 38b). In ähnlicher Weise sind die SOMOs der Kationen von *p*-Xylol, *m*-Xylol und Pseudocumol wegen der zur Verfügung stehenden Spindichte (Abb. 38a, c bzw. d) dem Zerfall des Paares durch Reaktion an unsubstituierten Positionen förderlich.

Im Gegensatz dazu haben die SOMOs von Durol und Pentamethylbenzol an den freien Positionen Knotenebenen (Abb. 38e bzw. f), so daß der Zerfall nicht begünstigt wird. Die geringe Spindichte an diesen Positionen des Durol- und des Pentamethylbenzol-Kations ist mit den ^1H -Hyperfeinaufspaltungen in den ESR-Spektren^[99] in Einklang. Daher ist der Zerfall von Paaren mit dem Durol- und dem Pentamethylbenzol-Kation nur durch Reaktion an den schon substituierten *ipso*-Positionen begünstigt; dies dürfte ein reversibler Prozeß sein. Für die zur Produktbildung führende Reaktion an einer unsubstituierten Position muß zunächst ein Elektron aus dem nächstniedrigeren Orbital angeregt werden ($4\text{--}7 \text{ kcal mol}^{-1}$). Eine derartige Verzögerung beim Zerfall von Paaren mit dem Durol- und dem Pentamethylbenzol-Kation könnte Ursache für die Abflachung der Auftragung in Abbildung 37 und den damit verbundenen Zusammenbruch der linearen Freien-Enthalpie-Beziehung sein. Alternativ könnte man die Abflachung auch durch einen Wechsel in der Natur des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts erklären (Schema 14).



Schema 14. Unterschiedliche geschwindigkeitsbestimmende Schritte der Arenmercurierung.

Wenn die Bildung des σ -Komplexes geschwindigkeitsbestimmend ist, gilt $k_s \gg k_{-\sigma}$. Die gemessene Geschwindigkeitskonstante k_{obs} ist dann gleich $k_{-\sigma}$, und die lineare Freie-Enthalpie-Beziehung (45) kann wie oben beschrieben angewendet werden. Ist aber der Zerfall des σ -Komplexes geschwindigkeitsbestimmend, gilt $k_s \ll k_{-\sigma}$, d. h. die experimentelle Geschwindigkeitskonstante k_{obs} ist gegeben durch $k_s(k_{\sigma}/k_{-\sigma})$, und die Geschwindigkeit der Protonenübertragung durch den σ -Komplex ist relativ gering. Dies kann als Resultat einander kompensierender Effekte des vorgeschalteten Gleichgewichtes ($k_{\sigma}/k_{-\sigma}$) und der Deprotonierungsgeschwindigkeit (k_s) für Durol und Pentamethylbenzol gut zu dem in Abbildung 37 beobachteten Abflachen der Kurve führen. Der kinetische Isotopeneffekt ist für Chlorbenzol jedoch praktisch genauso groß wie für Durol oder Pentamethylbenzol. Eine derartige Invarianz kinetischer Isotopeneffekte läßt darauf schließen, daß das unterschiedliche Verhalten nicht auf die Geschwindigkeit der Deprotonierung des σ -Addukts zurückgeführt werden kann. Daraus folgern wir, daß ein Wechsel in den geschwindigkeitsbestimmenden Schritten gemäß Schema 14 allein zur Erklärung des Abflachens der Kurve in Abbildung 37 nicht ausreicht.

b) *Sterische Effekte* bei der Mercurierung und der Thallierung zeigen sich beispielsweise in der Substitutionsgeschwindigkeit für 1,3,5-Trineopentylbenzol, das trotz ähnlicher Donoreigenschaften wie Mesitylen um mehr als zwei Größenordnungen langsamer reagiert. Da die Assoziationskonstanten und CT-Übergangsenergien für Trineopentylbenzol und Mesitylen vergleichbar sind, reichen die sterischen Effekte in den π -Komplexen nicht aus, um die Unterschiede in den Geschwindigkeiten zu erklären. Dieser Schluß ist auch in Einklang mit der röntgenstrukturanalytisch ermittelten long-range-Wechselwirkung im kristallinen Komplex aus dem Aren Hexamethylbenzol und $\text{Hg}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ ^[98].

Demnach werden sterische Effekte wirksam, während das Aren-Ionenpaar zerfällt (Schema 13). In mercuriertem Trineopentylbenzol ist der Heterosubstituent von den beiden benachbarten Neopentylgruppen weg orientiert. Damit das Paar zum σ -Addukt oder Wheland-Intermediat zerfallen kann, muß daher eine beträchtliche sterische Barriere überwunden werden, um zu einer Konfiguration zu gelangen, die der des Produkts ähnelt.

Die sterische Hinderung der aromatischen Substitution ist in 1,3,5-Tri-*tert*-butylbenzol noch größer. Die Bildung des π -Komplexes mit Quecksilber(II) und Thallium(III) ist der bei Mesitylen vergleichbar, doch die Persistenz der gelben CT-Bande weist darauf hin, daß keine oder nur eine sehr langsame thermische Reaktion stattfindet. Die Schwierigkeit, das σ -Addukt von Tri-*tert*-butylbenzol zu erhalten, geht auch aus Untersuchungen zum Protonenaustausch hervor. So tauschen Mesitylen, Durol und sogar Pentamethylbenzol in Trifluoressigsäure über einander analoge Intermediate effizient Protonen aus^[97], während man unter denselben Bedingungen für 1,3,5-Tri-*tert*-butylbenzol keinen Protonenaustausch beobachtet.

c) *Lösungsmittelleffekte* beim Zerfall der Ionenpaare resultieren aus dem Ausmaß der Ladungsstabilisierung, die Lösungsmittel mit so unterschiedlichen Dielektrizitätskonstanten wie Trifluoressigsäure und Dichlormethan bewirken. Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion zwei-

ter Ordnung für die Mercurierung von Arenen sind in Trifluoressigsäure etwa 30- bis 50mal so groß wie in Dichlormethan. Die relativen Reaktivitäten in einer Serie von Arenen werden dagegen durch derartige Lösungsmitteländerungen nicht berührt (vgl. dazu Abschnitt 4.1.2).

Diesem sonst nicht erklärlichen Fehlen einer Lösungs-mittelabhängigkeit der relativen Reaktivitäten bei beträchtlichen Unterschieden in den absoluten Geschwindigkeiten trägt das als Modell für den Übergangszustand der aromatischen Substitution angesehene Aren-Radikationenpaar in zutreffender Weise Rechnung. Die Unterschiede in den absoluten Geschwindigkeiten sind auf große Solvatationsänderungen zurückzuführen, die mit der Bildung des Aren-Radikationenpaares gemäß Schema 13 einhergehen dürften, denn die Solvatationsenthalpie des neutralen Edukts kann im Vergleich zu der des Ionenpaares vernachlässigt werden^[33]. Da die lineare Freie-Enthalpie-Beziehung (45) durch vergleichendes Vorgehen abgeleitet wurde, müssen nur die relativen Änderungen der Solvation des Aren-Kations berücksichtigt werden – Beiträge des Elektrophils heben sich im wesentlichen gegenseitig auf. Da die Solvatationsenthalpie einer Serie ähnlicher Aren-Kationen praktisch konstant ist^[34], folgt aus Gleichung (45), daß die relativen Reaktivitäten lösungsmittelunabhängig sind.

Es ist zu bemerken, daß letzteres schwer mit den Reaktivitätsänderungen in Einklang zu bringen ist, die aus den verschiedenen Strukturen der Übergangszustände in Schema 10 resultieren^[32].

d) Aus *Untersuchungen der Produkte* ergeben sich divergierende Schlüsse auf den Zerfall des Ionenpaares während der Mercurierung und der Thallierung. Dies ist im Fall von Pentamethylbenzol am deutlichsten. So liefert die Behandlung von Pentamethylbenzol mit $\text{Hg}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ nur das Kernsubstitutionsprodukt (Pentamethylphenyl)quecksilbertrifluoacetat in hohen Ausbeuten. Keine anderen Intermediate als der π -Komplex wurden in den UV/VIS- oder ESR-Spektren beobachtet. Bei der Thallierung von Pentamethylbenzol dagegen tritt Kernsubstitution nur zu 26% ein, der Rest entfällt auf Nebenprodukte, die von Substitutionen in den Seitenketten und Dimerisierungen herühren. Es ist bekannt, daß solche Nebenprodukte aus dem Radikalkation von Pentaphenylbenzol entstehen^[79]. Tatsächlich fällt die Bildung von Nebenprodukten bei der Thallierung mit der direkten Beobachtung des Aren-Radikalkations sowohl durch UV/VIS- als auch durch ESR-Spektroskopie zusammen^[100].

Ein ähnlicher Unterschied zwischen den Produkten der Mercurierung und der Thallierung ist für Durol zu beobachten, wenn auch in geringerem Ausmaß. Schließlich führen bei Mesitylen Mercurierung wie Thallierung ausschließlich zur Kernsubstitution.

Solche Unterschiede zwischen Mercurierung und Thallierung können mit Schema 13 in Einklang gebracht werden, wenn die beiden Prozesse sich hinsichtlich des Ausmaßes der diffusionskontrollierten Trennung (k_d) unterscheiden. Wenn alle anderen Faktoren gleich bleiben, sollte die diffusionskontrollierte Trennung des Radikationenpaares für Thallium(III) leichter ablaufen als für Quecksilber(II), denn die Coulomb-Wechselwirkungen bei der Mercurierung [anionisches $\text{Hg}^+(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2^{\ominus}$ in Gl. (111)] und bei der Thallierung [neutrales $\text{Ti}^{III}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ in Gl. (112)] unterscheiden sich beträchtlich.

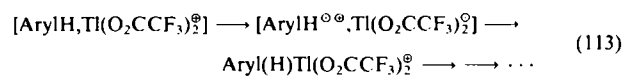
Darüber hinaus liefert dasselbe Argument der elektrostatischen Wechselwirkung eine gute Erklärung für die Fähigkeit von zugesetzten Lewis-Säuren, sowohl bei der Mercurierung als auch bei der Thallierung sogar gewöhnlicher Arene die Bildung des Aren-Radikalkations zu fördern, was zu Biarylen führt^[101]. So unterstützt der Zusatz von Bortrifluorid-Ether die Dissoziation von $\text{Hg}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ zum kationischen $\text{HgO}_2\text{CCF}_3^+$ sowie von $\text{Tl}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ zum Dikation $\text{TlO}_2\text{CCF}_3^{2+}$. Dies führt zu einer Verminderung der Coulomb-Wechselwirkung im Radikalpaar $[\text{ArylH}^{\bullet}, \text{Hg}^+\text{O}_2\text{CCF}_3]$ während der Mercurierung und zu einer Erhöhung der Coulomb-Abstoßung im Radikalionenpaar $[\text{ArylH}^{\bullet}, \text{Tl}^+\text{O}_2\text{CCF}_3]$ während der Thallierung. In beiden Fällen führt der verstärkte Zerfall des Käfigs zu einer Erhöhung des Anteils an Komponenten wie den Biarylen, deren Bildung auf eine Elektronenübertragung zurückzuführen ist.

So attraktiv eine derart einfache elektrostatische Erklärung erscheint, darf man jedoch die ebenfalls vorhandene Änderung der treibenden Kraft der Elektronenrückübertragung (k_{-c} , Schema 13) nicht vernachlässigen. Leider kann dieser Faktor hier nicht abgeschätzt werden, denn die Reduktionspotentiale E_{red}^0 der sehr kurzlebigen Spezies stehen nicht zur Verfügung^[102]. Daher ist eine quantitative Vorhersage der Produktverteilung aus Schema 13 erst nach der Messung dieser Größen möglich.

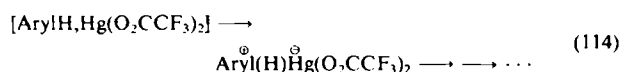
Darüber hinaus dürfte eine detaillierte Untersuchung der Kinetik einschließlich der Isotopeneffekte noch komplizierter sein, da die Geschwindigkeiten stark von den verschiedenen möglichen Arten der Ionenpaarung abhängen^[103].

Schließlich berücksichtigt Schema 13 in keiner Weise die Spinmultiplizitäten der Radikationen. Die Tatsache, daß während der Mercurierung und der Thallierung kein CIDNP-Effekt beobachtet wird, läßt die Frage, ob Singulett-Triplett-Übergänge für die individuellen Geschwindigkeitskonstanten in der CT-Formulierung eine Rolle spielen, leider unbeantwortet.

Das Studium der Mercurierung und der Thallierung von Arenen hat somit zu einem recht genauen Bild der schrittweisen und der konzertierten Mechanismen der Aren-Aktivierung geführt. Der eindeutige Nachweis von Aren-Kationen als Intermediate bei der Thallierung, insbesondere von Durol und Pentamethylbenzol^[97], ist in Einklang mit einem schrittweisen (Elektronenübertragungs-)Mechanismus der Aren-Aktivierung gemäß Schema 13 [Gl. (113)]^[104].



In gleicher Weise deutet das klare Fehlen jedes experimentellen Hinweises auf ein derartiges Intermediat während der Mercurierung direkt auf einen konzertierten (elektrophilen) Mechanismus der Aren-Aktivierung hin [Gl. (114)].



Die Schwierigkeit mit zwei getrennten Mechanismen für die Aren-Aktivierung durch Quecksilber(II) und Thalli-

um(III) wird durch die beeindruckende Korrelation in Abbildung 36 unterstrichen, die zeigt, daß die Aktivierungsbarrieren identischen Trends folgen. Mit anderen Worten, die geschwindigkeitsbestimmenden Prozesse für die Mercurierung und die Thallierung sind ähnlich, obwohl beim Einsatz elektronenreicher Arene (Durol und Pentamethylbenzol) deutlich unterschiedliche Produktzusammensetzungen gefunden werden. Derartige kinetische Verhältnisse erfordern im allgemeinen, daß wenigstens ein Intermediat auftritt, das den Aktivierungsprozeß von der Produktbildung trennt, wie es in Schema 13 dargestellt ist.

Dieser Widerspruch kann auf zwei Arten aufgelöst werden. Zum einen vermischt die Formulierung in Schema 13 schrittweise und konzertierte Prozesse durch die Modulierung eines Paares von Geschwindigkeitskonstanten. Entsprechend Schema 13 unterscheiden sich die beiden Hauptwege der Reaktion in der Konkurrenz zwischen dem Zerfall des Käfigs (k_c) und der diffusionskontrollierten Trennung (k_d) des Radikalionenpaars. Die Tatsache, daß man das Aren-Kation (z. B. von Mesitylen) nicht beobachten kann, läßt darauf schließen, daß der Zerfall des Käfigs zum Wheland-Intermediat deutlich schneller ist als die diffusionskontrollierte Trennung (d. h. $k_c \gg k_d$), was mit einem konzertierten Prozeß in Einklang steht. Entsprechend läßt die ESR-spektroskopische Beobachtung eines Radikalkations auf einen diffusionskontrollierten Prozeß schließen, der schneller ist als der Zerfall des Käfigs (d. h. $k_c \ll k_d$), was einem schrittweisen Mechanismus entspräche. In der vorangegangenen Diskussion wurden einige strukturelle Faktoren und solche der Umgebung der reagierenden Spezies angesprochen, die beide Geschwindigkeitskonstanten beeinflussen. Dieser Mechanismus ist jedoch nicht unproblematisch, da er die beobachteten kinetischen Isotopeneffekte nicht quantitativ berücksichtigt. Zum anderen können der schrittweise und der konzertierte Prozeß der Aren-Aktivierung einfach zwei konkurrierende Reaktionspfade repräsentieren [Gl. (115) und (116)], wobei das Zeichen *



den aktivierten Komplex kennzeichnet. Wenn dem so ist, dann sind die Faktoren, die mit den Donoreigenschaften der Arene zusammenhängen, wie die Bildung von π -Komplexen, CT-Anregung, Aktivierungsbarrieren usw., beiden Prozessen so gemeinsam, daß eine Unterscheidung der Reaktionspfade nicht möglich ist. Darüber hinaus macht die gemeinsame Abhängigkeit von isoelektronischen Elektrophilen, unabhängig von der Ladung, die Unterschiede in den Übergangszuständen noch unklarer. Man erkennt daher, daß sich zwei so unterschiedliche Mechanismen wie Elektronenübertragungs- und elektrophile Prozesse bei der Mercurierung bzw. der Thallierung bemerkenswert ähnlich sind. Derart verwandte Übergangszustände können im Rahmen des VB-Ansatzes zur Beschreibung der Elektrophil/Nucleophil-Reaktivität theoretisch behandelt werden, wie es von Shaik und Pross beschrieben wurde^[105]. Entscheidend für die Lösung dieses Problems ist das Verständnis der schrittweisen Aren-Aktivierung. Von besonderer Bedeutung ist die Mikrodynamik des „engen“ Radikalionenpaars in Schema 13, insbesondere sein Zer-

fall oder seine Umwandlung in schwach gebundene (lösungsmittelgetrennte) Spezies und schließlich in ein „freies“ (getrenntes) Radikalpaar. Die in Abschnitt 5.1 beschriebene CT-Anregung von π -Komplexen durch einen Laserpuls eröffnet einen Zugang zu Radikationenpaaren von Arenen, die durch zeitaufgelöste Spektroskopie direkt untersucht werden können^[87].

6. Epilog

Die Vereinigung von outer-sphere- und inner-sphere-Mechanismen für Elektronenübertragungen führt zu FERET (37) und den Ableitungen (43) und (44), die auf eine Vielzahl organischer und metallorganischer Reaktionen [Gl. (1)–(15)] angewendet werden können, die sonst als elektrophile oder nucleophile Prozesse angesehen werden. Entscheidend für die Freie-Enthalpie-Beziehung, die anhand des thermochemischen Schemas 6 formuliert wurde, ist das Ionenpaar $[D^\oplus, A^\ominus]$ als aktivierter Komplex, der dem Übergangszustand repräsentativer Elektrophil/Nucleophil-Umwandlungen, die in Abschnitt 5 beschrieben wurden, sehr nahe kommt. Da $[D^\oplus, A^\ominus]$ aus einer schwachen EDA-Wechselwirkung des Ausgangskomplexes $[D, A]$ resultiert, muß eine Abschätzung der treibenden Kraft der Ionenpaarbildung einen Arbeitsterm w_p sowie die Redoxreaktion als $F(E_{ox}^\ominus + E_{red}^\ominus)$ einschließen. Das bedeutet, daß bei keiner Elektrophil/Nucleophil-Umwandlung der Wechsel des Oxidationszustandes allein ein ausreichendes Kriterium dafür ist, ob eine Elektronenübertragung mechanistisch möglich ist oder nicht^[106].

Im einen Extrem, der outer-sphere-Elektronenübertragung bei großen mittleren Abständen r_{DA} , ist die physikalische Bedeutung des Arbeitsterms w_p entsprechend der Marcus-Theorie die elektrostatische Wechselwirkung zwischen D^\oplus und A^\ominus . Im anderen Extremfall, der inner-sphere-Elektronenübertragung bei sehr kleinem Abstand r_{DA} , wird jedoch eine rein elektrostatische Beschreibung der Wechselwirkungsenergie im engen Ionenpaar $[D^\oplus, A^\ominus]$ ungenau und dem Problem nicht vollkommen gerecht (siehe z. B. Abschnitt 4.4.4). In dieser Situation bietet die Mulliken-Theorie eine plausible phänomenologische Methode zur Abschätzung von w_p ; doch leider gewährt sie keinen Einblick in die physikalische Natur und die chemischen Prozesse der Ionenpaare. Dieser Mangel kann teilweise ausgeglichen werden durch eine Betrachtung der getrennten Radikationen D^\oplus und A^\ominus , die unabhängig durch Oxidation des Donors bzw. Reduktion des Acceptors^[107] gebildet werden (vgl. z. B. Abschnitte 2.2.4 und 5.1). Tatsächlich wurde durch derartige Studien gezeigt, daß signifikante Strukturveränderungen in Donoren und Acceptoren mit einer Elektronenübertragung in einer Weise einhergehen können, die eine hinreichend dichte Annäherung im engen Ionenpaar ermöglicht. Daneben sind die Radikationen D^\oplus und A^\ominus durchweg reaktiver als ihre diamagnetischen, ungeladenen Gegenstücke, was auf das halbgefüllte HOMO bzw. LUMO zurückzuführen ist^[108]. In der Tat ist der spontane Zerfall von entweder D^\oplus (z. B. $RMgX^\oplus$, R_3SnH^\oplus , $[CpFe(CO)_2R]^\oplus$, $[CH_3Co(chel)]^\oplus$, R_2Mg^\oplus , $R_3SiSiR_3^\oplus$ usw.)^[109] oder A^\ominus (z. B. Br_2^\ominus , HgX_2^\ominus , RX^\ominus usw.)^[110] der übergeordnete Gesichtspunkt, der die Elektrophil/Nucleophil-Prozesse in den Gleichungen (1) bis (15) im Rahmen

der Charge-Transfer-Übergänge für die Freie-Enthalpie-Beziehung zu Schema 6 vereinheitlicht^[111]. Derzeit können Beiträge zusätzlicher Energieterme, die dem engen Ionenpaar $[D^\oplus, A^\ominus]$ mit kleinem r_{DA} innewohnen, nicht experimentell abgeschätzt werden. Vorläufige Beobachtungen zeitlicher Relaxationen von Kontaktionenpaaren, die durch Laserpuls-Anregung von EDA-Komplexen spontan gebildet wurden, ermutigen zum weiteren Einsatz der zeitaufgelösten Spektroskopie zur Lösung dieser entscheidenden Problems^[114]. Auch Untersuchungen von Exciplex-Absorptionen, die beim diffusionskontrollierten Abfangen angeregter Donoren und/oder Acceptoren beobachtet wurden^[115], werden zweifellos helfen, die Eigenschaften enger Ionenpaare $[D^\oplus, A^\ominus]$ in quantitativer Weise zu beschreiben^[116].

Ich danke der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für die Finanzierung meines Aufenthalts an der Philipps-Universität Marburg und Herrn Professor Reinhard W. Hoffmann sowie seinen Kollegen im Fachbereich Chemie, in dem diese Übersicht geschrieben wurde, für ihre Gastfreundschaft. Ich bin meinen in den Zitaten genannten Mitarbeitern für zahlreiche Beiträge dankbar, insbesondere danke ich S. Fukuzumi, R. J. Klingler, J. M. Masnovi und S. Sankararaman für ihre hervorragenden kreativen Leistungen. Darüber hinaus bin ich der National Science Foundation und der Robert A. Welch Foundation für finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen zu Dank verpflichtet.

Eingegangen am 23. November 1987 [A 686]

Übersetzt von Dr. Holger Butenschön und Hans-Günther Wey,
Mülheim a. d. Ruhr

- [1] G. C. Pimentel (Hrsg.): *Opportunities in Chemistry*. National Academy Press, Washington 1985, S. 86 ff.
- [2] a) L. G. Christophorou: *Atomic and Molecular Radiation Physics*. Wiley, New York 1971, S. 618; *Chem. Rev.* 76 (1976) 409; b) R. L. De Kock, D. R. Lloyd, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 16 (1974) 65; c) J. L. Franklin, P. W. Harland, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 25 (1974) 485; d) R. S. Berry, *Chem. Rev.* 69 (1969) 533; e) W. A. Chupka, J. Berkowitz, *J. Chem. Phys.* 55 (1971) 2724; f) G. Briegleb, *Angew. Chem.* 76 (1964) 326; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 617.
- [3] a) D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker, C. R. Brundle: *Molecular Photoelectron Spectroscopy*. Wiley, New York 1970; b) H. Bock, G. Wagner, J. Kroner, *Chem. Ber.* 105 (1972) 3850; c) E. Haselbach, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 689; d) M. J. S. Dewar, S. D. Worley, *J. Chem. Phys.* 50 (1969) 654.
- [4] a) S. Fukuzumi, J. K. Kochi, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 648; b) W. A. Nugent, M. M. H. Wu, T. P. Fehlner, J. K. Kochi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 456.
- [5] S. Fukuzumi, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 4116.
- [6] Die Argumentation über nucleophile/elektrophile Reaktionen basiert nur auf der Stöchiometrie und nicht auf dem Mechanismus; ihr Nutzen resultiert daher aus dem Denken in Analogien.
- [7] Frühere Ansätze siehe a) R. G. Pearson in W. B. Chapman, J. Shorter (Hrsg.): *Advances in Linear Free Energy Relationships*. Plenum, New York 1972, S. 281 ff.; b) J. O. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 1540; c) qualitative Abschätzungen siehe bei T.-L. Ho: *Hard and Soft Acid and Base Principle in Organic Chemistry*, Academic Press, New York 1977.
- [8] H. Taube, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1 (1959) 1; *Angew. Chem.* 96 (1984) 315; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 329.
- [9] a) F. Basolo, R. G. Pearson: *Mechanisms of Inorganic Reactions*. Wiley, New York 1965; b) A. Haim, *Acc. Chem. Res.* 8 (1975) 264.
- [10] a) R. A. Marcus, B. J. Zwolinski, H. Eyring, *J. Phys. Chem.* 58 (1954) 432; b) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* 24 (1956) 966; *ibid.* 26 (1957) 867; *Discuss. Faraday Soc.* 29 (1960) 21.
- [11] Übersichten: a) R. D. Cannon: *Electron Transfer Reactions*. Butterworth, London 1980; b) N. Sutin in G. L. Eichhorn (Hrsg.): *Inorganic Biochemistry*. Vol. 2. Elsevier, Amsterdam 1973, S. 611; c) W. L. Reynolds, R. W. Lumry: *Mechanisms of Electron Transfer*, Ronald Press, New York 1966; d) R. G. Wilkins: *The Study of Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes*, Allyn and Bacon, Newton, MA, USA 1974; e) D. E. Pennington, *ACS Monogr.* 174 (1978) 477.

- [12] N. S. Hush, *Trans. Faraday Soc.* 57 (1961) 557; *Prog. Inorg. Chem.* 8 (1967) 391.
- [13] a) R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 600; b) R. S. Mulliken, W. B. Person: *Molecular Complexes. A Lecture and Reprint Volume*, Wiley-Interscience, New York 1969.
- [14] T. P. Fehlner, J. Ulman, W. A. Nugent, J. K. Kochi, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 2544.
- [15] Siehe G. Dulz, N. Sutin, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 917; H. Diebler, N. Sutin, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 174, zit. Lit.
- [16] C. L. Wong, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 5593.
- [17] S. Fukuzumi, C. L. Wong, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2928.
- [18] R. J. Klingler, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4790.
- [19] R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* 36 (1964) 706.
- [20] R. J. Klingler, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5839.
- [21] Vgl. auch a) R. J. Klingler, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4186; b) J. K. Kochi, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 571; c) R. J. Klingler, S. Fukuzumi, J. K. Kochi, *ACS Symp. Ser.* 211 (1983) 117.
- [22] B. W. Walther, F. Williams, W. Lau, J. K. Kochi, *Organometallics* 2 (1983) 688; siehe auch M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 869.
- [23] N. A. Clinton, H. C. Gardner, J. K. Kochi, *J. Organomet. Chem.* 56 (1973) 227; N. A. Clinton, J. K. Kochi, *ibid.* 56 (1973) 243.
- [24] S. Fukuzumi, J. K. Kochi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 56 (1983) 969.
- [25] Siehe F. Scandola, V. Balzani, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2519.
- [26] Vgl. R. Foster: *Organic Charge-Transfer Complexes*, Academic Press, New York 1969.
- [27] S. Fukuzumi, K. Mochida, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 5961; siehe auch H. C. Gardner, J. K. Kochi, *ibid.* 98 (1976) 2460, 6150.
- [28] Die Solvation des neutralen Donors ist verglichen mit der seines Kationen vernachlässigbar; siehe Diskussion in Fußnote 48 von [49].
- [29] S. Fukuzumi, J. K. Kochi, *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 2246.
- [30] Das 1:1-Addukt in Gleichung (41) entsteht durch Fragmentierung von RM^{\oplus} und eine dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in Gleichung (40) folgende schrittweise Addition an $TCNE^{\ominus}$. Der Prozeß ähnelt der CT-induzierten Addition von Tetranitromethan an Anthracen [87].
- [31] S. Fukuzumi, J. K. Kochi, *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 2254.
- [32] a) R. Taylor in C. H. Bamford, C. F. H. Tipper (Hrsg.): *Comprehensive Chemical Kinetics*, Vol. 13, Elsevier, London 1972; b) P. B. D. de la Mare: *Electrophilic Halogenation*, Cambridge University Press, London 1976; c) G. A. Olah, *Acc. Chem. Res.* 4 (1971) 240; d) P. B. D. de la Mare, *ibid.* 7 (1974) 361; e) R. O. C. Norman, R. Taylor: *Electrophilic Substitution in Benzenoid Compounds*, American Elsevier, New York 1965; f) D. V. Banthorpe, *Chem. Rev.* 70 (1970) 295; g) L. M. Stock, H. C. Brown, *Adv. Phys. Org. Chem.* 1 (1963) 35; h) L. M. Stock: *Aromatic Substitution Reactions*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ 1968; i) A. J. Bloodworth in C. A. McAuliffe (Hrsg.): *The Chemistry of Mercury*, MacMillan, Toronto 1977, S. 152; j) B. V. Smith in A. R. Butler, M. J. Perkins (Hrsg.): *Organic Reaction Mechanisms*, Wiley-Interscience, New York 1977, Kapitel 7; k) Z. V. Todres, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* 47 (1978) 148; l) L. M. Stock, *Prog. Phys. Org. Chem.* 12 (1976) 21; m) P. R. P. Skrabal, H. Zollinger, *Angew. Chem.* 84 (1972) 921; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 874.
- [33] S. Fukuzumi, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7240.
- [34] J. O. Howell, J. M. Goncalves, C. Amatore, L. Klasinc, R. M. Wightman, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3968.
- [35] Trotz großer Lösungsmittelinflüsse auf die absoluten Geschwindigkeiten elektrophiler Substitutionen sind die ρ -Werte nach Hammett außerordentlich wenig von der Lösungsmittelpolarität abhängig. Dies ist einer der Gründe, warum die σ^+ -Werte nach Brown so umfassend gelten und zugleich keine Informationen über die größeren Lösungsmittelinflüsse auf die absoluten Geschwindigkeiten liefern; siehe C. D. Johnson, *Chem. Rev.* 75 (1975) 755.
- [36] Obwohl σ^+ bei vielen elektrophilen aromatischen Substitutionen für zahlreiche Substituenten über einen weiten Bereich von ρ praktisch konstant bleibt, gibt es einige Substituenten wie F, Cl und Br, bei denen beträchtliche Änderungen von σ^+ mit sich änderndem ρ beobachtet werden; siehe J. R. Knowles, R. O. C. Norman, G. K. Radda, *J. Chem. Soc.* 1960, 4885; H. van Bekkum, P. E. Verkade, B. M. Wepster, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 78 (1959) 815. Diese Inkonsistenz von σ^+ machte eine Erweiterung der Hammett-Gleichung auf mehrere Parameter erforderlich.
- [37] Zur weiteren Diskussion der Änderungen von r_{DA} und w_p während der CT-Wechselwirkung siehe [24].
- [38] C. K. Ingold: *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, 2. Auflage, Cornell University Press, Ithaca, NY 1969, Kapitel 6.
- [39] Siehe z. B. [32h], S. 55.
- [40] J. E. Wertz, J. R. Bolton: *Electron Spin Resonance*, McGraw-Hill, New York 1972, S. 101–102.
- [41] a) F. Freeman, *Chem. Rev.* 75 (1975) 439; b) G. H. Schmid, D. G. Garrat in J. Zabicky (Hrsg.): *Chemistry of Alkenes*, Vol. 3, Wiley-Interscience, New York 1977; c) P. B. D. de la Mare, R. Bolton: *Electrophilic Additions to Unsaturated Systems*, Elsevier, New York 1966; d) R. C. Fahey, *Top. Stereochem.* 3 (1968) 237; T. G. Traylor, *Acc. Chem. Res.* 2 (1969) 152; e) R. Bolton, *Compr. Chem. Kinet.* 1973, 9; f) G. A. Olah: *Carbokationen und elektrophile Reaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim 1973; g) G. A. Olah, *Acc. Chem. Res.* 4 (1971) 240; h) D. V. Banthorpe, *Chem. Rev.* 70 (1970) 295; i) G. B. Sergeev, Yu. A. Serguchev, V. V. Smirnov, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* 42 (1973) 697; j) P. B. D. de la Mare: *Electrophilic Halogenation*, Cambridge University Press, London 1976; k) E. Bienvenue-Goetz, J. E. Dubois, *Tetrahedron* 34 (1978) 2021; l) H. R. Hudson, *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. B* 1978, 75; m) R. D. Bach, A. Weibel, J. Patane, L. Kevan, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 6237.
- [42] S. Fukuzumi, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2783.
- [43] a) Der ρ -Wert nach Hammett für die Mercurierung *para*-substituierter Styrole beträgt -3.2 [A. Lewis, J. Azoro, *Tetrahedron Lett.* 1979, 3627]; dieser Wert ist vergleichbar mit dem ρ -Wert von -4.2 für die Bromierung einer ähnlichen Serie *para*-substituierter Styrole (J. H. Rolston, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 1483); siehe auch J. E. Dubois, A. Schwartz, *Tetrahedron Lett.* 1964, 2167; b) zu Ähnlichkeiten zwischen Bromierungen zweiter und dritter Ordnung siehe S. Fukuzumi, J. K. Kochi, *Int. J. Chem. Kinet.* 15 (1983) 249.
- [44] a) J. Shorter, *Adv. Linear Free Energy Relat.* 1972, Kapitel 2; b) O. Exner, *Correl. Anal. Chem. Recent Adv.* 1978, Kapitel 10; c) H. C. Brown, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 4979; d) N. B. Chapman, J. Shorter: *Correlation Analysis in Chemistry*, Plenum, New York 1978.
- [45] D. Grosjean, G. Mouvier, J. E. Dubois, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 3872.
- [46] H. J. Bergmann, G. Collin, G. Just, G. Müller-Hagen, W. Pritzkow, *J. Prakt. Chem.* 314 (1972) 285.
- [47] a) A. Streitwieser, Jr., C. H. Heathcock: *Organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1980; b) T. H. Lowry, K. S. Richardson: *Mechanismen und Theorie in der Organischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1980.
- [48] Für theoretische Ansätze zur Beschreibung elektrophiler Reaktionen siehe a) K. Fukui, T. Yonezawa, C. Nagata, H. Shingu, *J. Chem. Phys.* 22 (1954) 1433; b) R. D. Brown, *J. Chem. Soc.* 1959, 2232; c) S. Nagakura, J. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 32 (1959) 734; d) S. Nagakura, *Tetrahedron Suppl.* 19 (1963) 361; e) M. J. S. Dewar: *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York 1969; f) N. D. Epitotis, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 3188; g) H. H. Greenwood, R. McWeeny, *Adv. Phys. Org. Chem.* 4 (1966) 73; h) N. D. Epitotis, S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 29; i) T. Takabe, T. Takenaka, K. Yamaguchi, T. Fueno, *Chem. Phys. Lett.* 44 (1976) 65.
- [49] S. Fukuzumi, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 7599.
- [50] a) C. J. Schlesener, C. Amatore, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3567; b) C. J. Schlesener, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 3142; c) C. J. Schlesener, C. Amatore, J. K. Kochi, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 3747.
- [51] Zu strukturellen Einflüssen auf einige typische Kationen-Solvationen siehe E. M. Arnett, H. J. Pienta, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 3329; R. Taft, J. F. Wolf, J. L. Beauchamp, G. Scorrano, E. M. Arnett, *ibid.* 100 (1978) 1240, zit. Lit.
- [52] a) Da die Bildungskonstanten K_{DA} dieser EDA-Komplexe klein sind, kann die Freie Bildungsenthalpie ΔG_{DA} des Vorläuferkomplexes gegenüber der Aktivierungsbarriere des elektrophilen Prozesses vernachlässigt werden; b) die Konstante enthält auch die Solvationsenergie aromatischer Kationen, etc.; c) zur Frage der Solvation von Übergangszuständen im Vergleich zu der von stabilen Analoga siehe C. D. Ritchie, *Pure Appl. Chem.* 52 (1979) 153; C. D. Ritchie, J. E. VanVerth, P. O. I. Virtanen, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3491, zit. Lit.
- [53] a) Mit dieser Formulierung soll nicht unterstellt werden, daß die Strukturen des Übergangszustands und des CT-angeregten Zustands notwendigerweise gleich sind, sondern nur, daß die Energieänderung bei der Bildung des einen ein brauchbares Modell für die bei der Bildung des anderen ist. Deutlicher gesagt, drückt Gleichung (60) aus, daß Alkene und Arene bei der elektrophilen Bromierung den gleichen Störungen durch Solvationsänderungen unterliegen wie beim CT-Übergang im EDA-Komplex. Es sei betont, daß die CT-Formulierung nicht den Beweis erfordert, daß ein EDA-Komplex ein Intermediat der elektrophilen Bromierung ist (oder nicht ist). Zur Diskussion dieses Aspekts siehe Fußnoten 19 und 20 in [54]; b) der deutlichste kinetische Hinweis auf die direkte Beteiligung des EDA-Komplexes ist die Beobachtung eines negativen Temperaturkoeffizienten, siehe G. B. Sergeev, T. V. Pokolok, T. Ch'eng, *Kinet. Katal.* 10 (1969) 36.
- [54] S. Fukuzumi, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2141.
- [55] a) [45]; b) R. W. Taft, Jr. in M. S. Newman (Hrsg.): *Steric Effects in Organic Chemistry*, Wiley, New York 1956, S. 556.
- [56] a) D. S. Matteson: *Organometallic Reaction Mechanisms*, Academic Press, New York 1974; b) F. R. Jensen, B. Rickborn: *Electrophilic Substitution of Organomercurials*, McGraw-Hill, New York 1968; c) L. G.

- Makarova in A. N. Nesmeyanov, K. A. Kocheshkov (Hrsg.): *Methods in Elemento-Organic Chemistry*, Vol. 4, North-Holland, Amsterdam 1967; d) L. G. Makarova in E. I. Becker, M. Tsutsui (Hrsg.): *Organometallic Reactions*, Vol. 1 und Vol. 2, Academic Press, New York 1970, 1971; e) O. A. Reutov, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* 36 (1967) 163.
- [57] a) I. Velé, J. Heflejš, V. Vaisarová, V. Chvalovský, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 36 (1971) 4111; b) I. Velé, V. Vaisarová, V. Chvalovský, *ibid.* 37 (1972) 1396.
- [58] a) G. Boulé, M. Bielen, J. Nasielski, *J. Organomet. Chem.* 9 (1967) 433; b) M. Gielen, J. Nasielski, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 71 (1962) 601; c) M. Gielen, *Acc. Chem. Res.* 6 (1973) 198.
- [59] Siehe J. L. M. Abboud, R. W. Taft, *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 412; M. J. Kamlet, J. L. M. Abboud, R. W. Taft, *Prog. Phys. Org. Chem.* 12 (1981) 485.
- [60] Für ähnliche, auf MO-Rechnungen basierende Folgerungen siehe M. J. S. Dewar, P. R. Kuhn, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 551.
- [61] Siehe beispielsweise P. J. Trotter, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 5721.
- [62] a) E. S. Amis, J. F. Hinton: *Solvent Effects on Chemical Phenomena*, Academic Press, New York 1973; b) A. J. Parker, *Chem. Rev.* 69 (1969) 1; c) A. R. Butler, M. J. Perkins: *Organic Reaction Mechanisms*, Interscience, London 1973; d) [41c]; e) E. M. Kosower: *Physical Organic Chemistry*, Wiley, New York 1968.
- [63] M. H. Abraham in C. H. Bamford, C. F. H. Tipper (Hrsg.): *Comprehensive Chemical Kinetics*, Elsevier, Amsterdam 1973; siehe auch [56a, c].
- [64] a) W. M. Latimer, K. S. Pitzer, C. M. Slansky, *J. Chem. Phys.* 7 (1939) 108; b) R. M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 513; c) J. F. Coetzee, J. J. Campion, *ibid.* 89 (1967) 2513; d) M. Tanaka, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 2325.
- [65] Man beachte, daß dieses Vorgehen lediglich einen geschätzten Ionenradius liefert.
- [66] S. Fukuzumi, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7290.
- [67] Zur Behandlung dieser Prozesse siehe [27, 28, 54].
- [68] N. B. Nazhat, K.-D. Asmus, *J. Phys. Chem.* 77 (1973) 614.
- [69] a) P. Pfeiffer, W. Jowleff, P. Fischer, P. Monti, H. Mully, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 412 (1916) 253; b) R. Kuhn, T. Wagner-Jauregg, *Helv. Chim. Acta* 13 (1930) 9; c) M. C. Klotzel: *Organic Reactions*, Vol. 4, Wiley, New York 1948, S. 9; d) R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* 64 (1942) 3058.
- [70] L. J. Andrews, R. M. Keefer, *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 3776.
- [71] a) J. Sauer, *Angew. Chem.* 79 (1967) 76; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 16; b) J. Sauer, R. Sustmann, *ibid.* 92 (1980) 773 bzw. 19 (1980) 779; c) A. Wasserman: *Diels-Alder Reactions*, Elsevier, New York 1965; d) R. Huisgen, *Acc. Chem. Res.* 10 (1977) 117; *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 2283; *ibid.* 53 (1981) 171.
- [72] a) V. D. Kiselev, J. G. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 4036; b) M. Lofti, R. M. G. Roberts, *Tetrahedron* 35 (1979) 2123, 2131; c) Y. Uosaki, M. Nakahara, M. Sasaki, J. Otsu, *Chem. Lett.* 1979, 727.
- [73] S. Fukuzumi, J. K. Kochi, *Tetrahedron* 38 (1982) 1035.
- [74] E. F. Hilinski, J. M. Masnovi, J. K. Kochi, P. M. Rentzepis, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 8071.
- [75] K. Egawa, N. Nakashima, N. Mataga, C. Yamanaka, *Chem. Phys. Lett.* 8 (1971) 108; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 44 (1971) 3287.
- [76] a) M. E. Peover, *Electroanal. Chem.* 2 (1967) 1; B. Case in N. S. Hush (Hrsg.): *Reactions of Molecules at Electrodes*, Wiley-Interscience, New York 1971, S. 125; b) R. C. Larson, R. T. Iwamoto, R. N. Adams, *Anal. Chim. Acta* 25 (1961) 371.
- [77] J. M. Masnovi, E. A. Seddon, J. K. Kochi, *Can. J. Chem.* 62 (1984) 2552.
- [78] Siehe beispielsweise E. T. Kaiser, L. Kevan (Hrsg.): *Radical Ions*, Wiley, New York 1968.
- [79] a) K. Yoshida: *Electrooxidation in Organic Chemistry*, Wiley, New York 1984; b) A. J. Bard, A. Ledwith, H. J. Shine, *Adv. Phys. Org. Chem.* 14 (1976) 155.
- [80] Mit dem vereinfachten Kinetikschema $D + A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} [D^{\oplus}, A^{\ominus}] \xrightarrow{k_2}$ Produkte ist die stationäre Konzentration des Ionenpaars proportional zu $k_1/(k_2 + k_{-1})$. Für eine endergone Elektronenübertragung des hier beschriebenen Typs gilt $k_{-1} \gg k_1$, K_{ET} für den dem Gleichgewicht vorgeschalteten Schritt ist gleich k_1/k_{-1} .
- [81] J. Kenner, *Nature (London)* 156 (1945) 369.
- [82] a) R. D. Brown, *J. Chem. Soc.* 1959, 2224, 2232; b) S. Nagakura, J. Tanaka, *J. Chem. Phys.* 22 (1954) 563; [48c].
- [83] a) E. B. Pederson, T. E. Petersen, K. Torsell, S.-O. Lawesson, *Tetrahedron* 29 (1973) 579; b) C. L. Perrin, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 5516; c) L. Ebersson, L. Jonsson, F. Radner, *Acta Chem. Scand. Ser. B* 32 (1978) 749; d) L. Ebersson, F. Radner, *ibid.* 34 (1980) 739; e) *ibid.* 39 (1985) 357; f) *ibid.* 38 (1984) 861.
- [84] K. Schofield: *Aromatic Nitration*, Cambridge University Press, Cambridge 1980.
- [85] G. W. Wheland, *J. Am. Chem. Soc.* 64 (1942) 900.
- [86] a) S. R. Hartshorn, *Chem. Soc. Rev.* 3 (1974) 167; b) H. Suzuki, *Synthese* 1977, 217.
- [87] J. M. Masnovi, J. K. Kochi, E. F. Hilinski, P. M. Rentzepis, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1126; siehe auch [74].
- [88] S. Sankararaman, W. A. Haney, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 5235.
- [89] a) H. A. Benesi, J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* 71 (1949) 2703; b) W. B. Person, *ibid.* 87 (1965) 167; c) R. Foster: *Molecular Complexes*, Vol. 1, Crane, Russak & Co., New York 1974.
- [90] J. M. Masnovi, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 5245.
- [91] a) B. H. J. Bielski, A. O. Allen, *J. Phys. Chem.* 71 (1967) 4544; b) S. A. Chadhuri, K. D. Asmus, *ibid.* 76 (1972) 26; siehe auch D. J. Glover, *Tetrahedron Suppl.* 19 (1963) 219.
- [92] a) W. D. Parker, L. Ebersson, *Tetrahedron Lett.* 1969, 2839, 2843; b) [50b]; c) J. K. Kochi, R. T. Tang, T. Bernath, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 7114.
- [93] L. Melander, *Arkiv Kemi* 2 (1950) 211; K. Halvarson, L. Melander, *ibid.* 11 (1957) 77; siehe auch L. Melander: *Isotope Effects on Reaction Rates*, Ronald Press, New York 1960.
- [94] Siehe auch a) W. M. Lauer, W. E. Noland, *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 3689; b) G. A. Olah, S. J. Kuhn, S. H. Flood, *ibid.* 83 (1961) 4571; c) P. C. Myhre, M. Beug, L. L. James, *ibid.* 90 (1968) 2105; d) Übersicht: [84].
- [95] J. M. Masnovi, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 7880.
- [96] S. Sankararaman, W. A. Haney, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7824.
- [97] a) W. Lau, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6720; b) *ibid.* 106 (1984) 7100.
- [98] W. Lau, J. C. Huffman, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5515.
- [99] a) R. M. Dessau, S. Shih, E. I. Heiba, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 412; b) G. Vincow in [78], S. 151.
- [100] a) I. H. Elson, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 5060; b) P. D. Sullivan, E. M. Menger, A. H. Reddoch, D. H. Paskovich, *J. Phys. Chem.* 82 (1978) 1158; siehe auch [97b].
- [101] A. McKillop, A. G. Turrell, D. W. Young, E. C. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6504.
- [102] a) B. Cercek, M. Ebert, A. J. Shallow, *J. Chem. Soc. A* 1966, 612; b) D. M. Brown, F. S. Dainton, *Trans. Faraday Soc.* 62 (1966) 1139; c) W. Lau, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 1801.
- [103] Vgl. beispielsweise C. Schramm, J. I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 4554.
- [104] Siehe a) P. J. Andrusis, M. J. S. Dewar, R. Dietz, R. L. Hunt, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 5483; [92c]; b) in der verallgemeinerten Formulierung ist jeder Schritt in Gleichung (113) reversibel (siehe Schema 13).
- [105] a) S. S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1227; b) A. Pross, S. S. Shaik, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 363; c) A. Pross, *Adv. Phys. Org. Chem.* 21 (1985) 99; *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 212; d) S. S. Shaik, *Prog. Phys. Org. Chem.* 15 (1985) 197.
- [106] Für eine Elektrophil/Nucleophil-Umwandlung, die über eine Elektronenübertragung wie in [80] dargestellt abläuft, ist die beobachtete Geschwindigkeitskonstante der Reaktion zweiter Ordnung k_{obs} , sowohl mit dem (vorgeschalteten) Redoxgleichgewicht (K_{ET}) als auch mit der Geschwindigkeit des folgenden irreversiblen Schritts (k_2) verknüpft, d. h. $k_{obs} = K_{ET} k_2$. Dementsprechend kann eine stark endergone Elektronenübertragung mit $\Delta E^0 = (E_{ox}^0 + E_{red}^0) \ll 0$ durch eine hinreichend schnelle Kinetik (k_2) immer kompensiert werden; siehe beispielsweise G. S. Bodner, J. A. Gladysz, M. F. Nielsen, V. D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1757.
- [107] In Frage kommen Reaktionen mit einem Oxidations- bzw. Reduktionsmittel, Photoionisation, Elektrochemie, Radiolyse usw.; siehe beispielsweise a) G. J. Jones, III, W. G. Becker, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1276; b) H. D. Roth (Hrsg.): *Symp.-in-Print 28 Tetrahedron* (1986) 6097-6343; c) T. J. Richardson, F. L. Tanzella, N. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4937; d) J. P. Dinnocenzo, T. E. Banach, *ibid.* 108 (1986) 6063; e) R. A. Reed, R. W. Murray, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 3829; f) H. Kunkely, A. Merz, A. Vogler, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7241; g) H. Bock, B. Solouki in H. Sakurai (Hrsg.): *Organosilicon and Bioorganosilicon Chemistry*, Horwood, Chichester 1985, Kapitel 5.
- [108] Siehe a) R. D. Bach, G. J. Wolber, A. Pross, *Isr. J. Chem.* 23 (1983) 97; b) W. J. Bouma, D. Poppinger, L. Radon, *ibid.* 23 (1983) 21; c) T. Miyasaka, K. Wakamatsu, T. Akiya, K. Kikuchi, T. Mukai, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 5270; d) H. D. Roth, *Acc. Chem. Res.* 20 (1987) 343.
- [109] Siehe a) J. K. Kochi: *Organometallic Mechanisms and Catalysis*, Academic Press, New York 1978; S. Hoz, M. Livneh, D. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 5149; c) M. J. Therein, W. Troglar, *ibid.* 109 (1987) 5127; d) siehe auch V. Caer, A. Laurent, E. Laurent, R. Tardivel, Z. Cebulski, R. Bartnik, *New J. Chem.* 11 (1987) 351; e) W. Adam, M. Dorr, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1570.
- [110] Siehe a) [109a], Kapitel 7; b) C. Amatore, J. Pinson, J. M. Saveant, A. Thiebault, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6930.
- [111] Dieses Konzept beinhaltet auch die erhöhten Geschwindigkeiten bimolekularer assoziativer Prozesse bei Radikalkationen wie den Aren-Kationen [112], den 17-Elektronen-Organometallradikalen [113] usw. Siehe

- [29] und [90] für typische Reaktionswege, um schrittweise von den aus dem CT-Ionenpaar gebildeten Fragmenten zum endgültigen 1:1-Addukt zu gelangen.
- [112] a) L. Ebersson, F. Radner, *Acc. Chem. Res.* **20** (1987) 53; siehe auch [83c]; b) R. J. Schmitt, S. E. Buttrill, Jr., D. S. Ross, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 926; c) A. Citterio, A. Gentile, F. Minisci, V. Navarrini, M. Serravalle, S. Ventura, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 4479; d) J. J. McCullough, *Chem. Rev.* **87** (1987) 811.
- [113] a) D. J. Kuchynka, C. Amatore, J. K. Kochi, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 4087; b) J. K. Kochi, *J. Organomet. Chem.* **300** (1986) 139; c) A. Poe, *Trans. Met. Chem.* **7** (1982) 65; d) M. Chanon, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1982**, 197; e) D. Tyler, *Comments Inorg. Chem.* **1986**, 215.
- [114] Das zeitaufgelöste kinetische Verhalten von *p*-Halogenanisol-Kationen gegenüber NO_2^- ist in [96] beschrieben.
- [115] a) A. Weller, H. Staerk, R. Treichel, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **78** (1984) 271; b) A. Weller, *Z. Phys. Chem. (Wiesbaden)* **133** (1982) 93; c) das Absorptionsspektrum des Exciplexes aus *N,N*-Diethylanilin und 1,2,4,5-Benzoltetracarbonitril ist nicht eine reine Zusammensetzung der Spektren der Radikationen: A. Weller (Göttingen), persönliche Mitteilung; d) N. Mataga, Y. Kanda, T. Okada, *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 3880; e) Y. Hirata, N. Mataga, *ibid.* **89** (1985) 4031.
- [116] Zur photoinduzierten Elektronenübertragung siehe a) J. Mattay, *Angew. Chem.* **99** (1987) 849; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **99** (1987) 825; b) G. J. Kavarnos, N. J. Turro, *Chem. Rev.* **86** (1986) 401; c) M. A. Fox, *Adv. Photochem.* **13** (1986) 237; d) D. Creed, R. A. Caldwell, *Photochem. Photobiol.* **41** (1985) 715; e) Y. Shirota, H. Mikawa, *J. Macromol. Sci. C16* (1977) 129; f) F. D. Lewis, *Adv. Photochem.* **13** (1986) 165; g) K. Gollnick, A. Schnatterer, *Photochem. Photobiol.* **43** (1986) 365.