

sprechend Abb. 2) ausschließlich über das  $P_c$ -Atom an den Cluster gebunden, während die zweite ( $\text{PPh}_3$ )Au-Einheit (Au2) eine Fe-P-Kante überbrückt. Die Struktur von **3** (Abb. 2 links) wird einfach durch Addition eines dritten ( $\text{PPh}_3$ )Au-Bausteins (Au3) an eine  $\text{Fe}_2\text{P}$ -Fläche des Clusters hergeleitet. Zur Struktur von **4** gelangt man formal durch die „Einschiebung“ von Au4 in die Au1-Au3-Bindung von **3**.

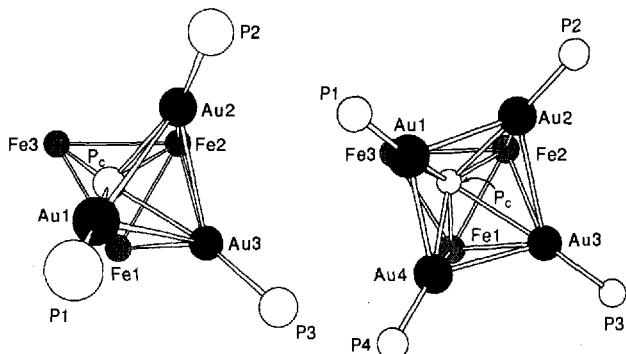


Abb. 2. Aufsicht auf die  $\text{Fe}_3$ -Ebenen der Kugel-Stab-Modelle des  $\text{Fe}_3\text{P}(\text{Au}_3\text{P}_3)$ -Gefüsts von **3** (links) und des  $\text{Fe}_3\text{P}(\text{Au}_4\text{P}_2)$ -Gefüsts von **4** (rechts).

Vor kurzem wurde für den hypothetischen Cluster  $[\text{P}\{\text{Au}(\text{PH}_3)\}_4]^+$ <sup>[4e]</sup> eine  $C_{4v}$ -symmetrische Struktur mit  $\text{Au}_4$ -Quadrat statt einer Struktur mit  $\text{Au}_4$ -Tetraeder vorhergesagt;  $C_{4v}$ -Symmetrie wurde experimentell für  $[\text{As}\{\text{Au}(\text{PPH}_3)\}_4]^+$ <sup>[13]</sup> beobachtet. In Anbetracht der vielen möglichen Anordnungen der  $\text{Au}$ -Atome und der verschiedenen Arten der Bindung an das  $\text{Fe}_3$ -Dreieck ist es wahrscheinlich, daß die Konfiguration der  $[\{\text{Au}(\text{PPH}_3)\}_4]^{4+}$ -Einheit in **4** aus der Stabilität der annähernd quadratisch-planaren  $\text{Au}_4$ -Anordnung resultiert. Bemerkenswerterweise ähnelt die  $\text{Au}_4$ -Anordnung in **4** der im verwandten Monoarylphosphor-Dikation  $[(o\text{-Tolyl})\text{P}\{\text{Au}(\text{PPH}_3)\}_4]^{2+}$  ( $\text{Au} \cdots \text{Au} = 2.97(5)$ ,  $\text{Au}-\text{P}_c = 2.37(1)$ ,  $\text{Au}-\text{PPH}_3 = 2.293(7)$  Å)<sup>[14]</sup>. Somit kann man **4** entweder als ein  $[\{\text{Au}(\text{PPH}_3)\}_4]^{4+}$ -Derivat des  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3-\text{P})]^{3-}$ -Clusters oder als ein  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ -Derivat von  $[\text{P}\{\text{Au}(\text{PPH}_3)\}_4]^+$ , bei dem das  $\text{P}^{3-}$ -Ion sechs Elektronen zur Koordination an die  $\text{Fe}_3$ -Einheit liefern muß, auffassen. Ein solcher Cluster ist mit klassischen Bindungsvorstellungen nur schwer zu beschreiben.

## Experimentelles

Die Reaktionen wurden mit Standard-Schlenk-Methoden in einer gereinigten  $\text{N}_2$ -Atmosphäre durchgeführt.

[4]  $[\text{BAr}_4]$ : Feste Proben von violettrottem **3** (57.5 mg, 0.031 mmol) und  $\text{Na}^+[(3,5\text{-}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{B}]^-$  (27.4 mg, 0.031 mmol) wurden in einen Kolben gegeben; 10 mL einer frisch bereiteten,  $-70^\circ\text{C}$  kalten Lösung von  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}] [\text{BF}_4]^-$ <sup>[14]</sup> in THF (im Dunkeln hergestellt aus jeweils 0.031 mmol  $\text{Ag}[\text{BF}_4]$  und  $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ ) wurde auf die Feststoffe filtriert. Eine noch nicht beobachtete, tiefviolette Farbe trat beim Lösen von **3** auf. Nach 5 min Röhren war die Reaktion zu **4** quantitativ (IR-Kontrolle). Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert,  $[\text{4}]\text{BAr}_4$  mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Die Lösung wurde filtriert, anschließend mit Pentan überschichtet, wobei 56 mg (57%) Kristalle von **4** entstanden.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta = 7.9, 7.7$  (br.s,  $\text{BAr}_4^+$ ) 7.25, 7.50 (m,  $\text{Au}(\text{PPH}_3)$ ); IR ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\nu_{\text{CO}} = 2041 \text{ cm}^{-1}$  vs., 1993 vs., 1983 s, 1974 m, 1936 w, br.; korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 13. Juli 1993 [Z 6210]

- [1] M. Jansen, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1136; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1098.
- [2] S. S. Pathaneni, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 319.
- [3] A. Görling, N. Rösch, D. E. Ellis, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3986.
- [4] a) P. Pyykkö, J.-P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 276; b) P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563; c) P. Pyykkö, Y. Zhao, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 622;

*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 604; d) J. Li, P. Pyykkö, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *197*, 586; e) *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2630.

- [5] a) F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1544; b) F. Scherbaum, A. Grohmann, G. Müller, H. Schmidbaur, *ibid.* **1989**, *101*, 464 bzw. **1989**, *28*, 463; c) O. Steigelmann, P. Bissinger, H. Schmidbaur, *ibid.* **1990**, *102*, 1473 bzw. **1990**, *29*, 1399.
- [6] A. Grohmann, J. Riede, H. Schmidbaur, *Nature* **1990**, *345*, 140.
- [7] a) H. Schmidbaur, G. Weidenhiller, O. Steigelmann, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 442; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 433; b) E. Zeller, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 69.
- [8] a) K. P. Hall, D. M. P. Mingos, *Prog. Inorg. Chem.* **1984**, *32*, 237; b) I. D. Salter, *Adv. Organomet. Chem.* **1989**, *29*, 249.
- [9] D. L. Sunick, P. S. White, C. K. Schauer, *Organometallics* **1993**, *12*, 245.
- [10] D. L. Sunick, P. S. White, C. K. Schauer, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [11] M. Brockhart, B. Grant, A. F. Volpe, Jr., *Organometallics* **1992**, *11*, 3920.
- [12]  $[\text{BAr}_4] \cdot 1.5 \text{ Et}_2\text{O}$ :  $a = 12.918(3)$ ,  $b = 19.863(9)$ ,  $c = 23.256(4)$  Å,  $\alpha = 89.94(2)^\circ$ ,  $\beta = 91.57(2)$ ,  $\gamma = 94.31(3)^\circ$  bei  $-150^\circ\text{C}$ . Raumgruppe  $\overline{P} \bar{1}$  ( $Z = 2$ ). Verfeinerung mit dem Kleinstfehlerquadrat-Verfahren von 729 Kleinstfehlerquadrat-Parametern und 7934 Reflexen konvergierte bei  $R$  ( $R_w$ ) = 0.066 (0.069). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, CB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [13] E. Zeller, H. Beruda, A. Kolb, P. Bissinger, J. Riede, H. Schmidbaur, *Nature* **1991**, *352*, 141.
- [14] H. Schmidbaur, E. Zeller, G. Weidenhiller, O. Steigelmann, H. Beruda, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2370.

## Gibbs-Energie-Beziehung für die mesolytische Spaltung von C-C-Bindungen \*\*

Przemyslaw Maslak \*, Thomas M. Vallombroso, William H. Chapman, Jr., und Javier N. Narvaez

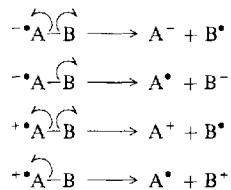
Um eine Elementarreaktion völlig verstehen zu können, ist es unerlässlich, die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit (Kinetik) von der treibenden Kraft (Thermodynamik) zu kennen, sowie alle relevanten Parameter wie stereoelektronische Faktoren oder Lösungsmittelleffekte, die berücksichtigt werden müssen. Unimolekulare Dissoziationen von Radikal-Ionen in Radikale und Ionen (mesolytische Spaltungen<sup>[11]</sup>) eignen sich, um eine Theorie zu entwickeln, die eine Bindungsspaltung quantitativ beschreibt. Wir berichten hier über die experimentell bestimmte Gibbs-Energie-Beziehung für die mesolytische Spaltung von C-C-Bindungen in  $\pi$ -Radikal-Ionen, wobei die treibende Kraft sich über einen Bereich von mehr als 40 kcal mol<sup>-1</sup> und die Reaktionsgeschwindigkeiten über einen von  $10^{17}$  erstrecken. Wir zeigen, daß diese Fragmentierungen bei optimalen stereoelektronischen Voraussetzungen kleine intrinsische Aktivierungsbarrieren aufweisen und daß eine Gibbs-Energie-Beziehung vom Typ einer Marcus-Funktion mit paraboliformigem Verlauf an die experimentellen Daten angepaßt werden kann.

Das ungepaarte Elektron im  $\pi$ -Radikal-Ion befindet sich in einem  $\pi$ -artigen Orbital, das an einem Bindungspartner der zu spaltenden Bindung lokalisiert ist. Die Fragmentierungsreaktion führt zu einer Neuverteilung der Elektronendichte auf die sich bildenden Fragmente, die nach den Gleichungen (a)–(d) ablaufen kann<sup>[22]</sup>. Wie die Pfeile an der zu spaltenden Bindung

[\*] Prof. Dr. P. Maslak, T. M. Vallombroso, Dr. W. H. Chapman, Jr., Dr. J. N. Narvaez  
Department of Chemistry, The Pennsylvania State University  
University Park, PA 16802 (USA)  
Telefax: Int. + 814/863-8403

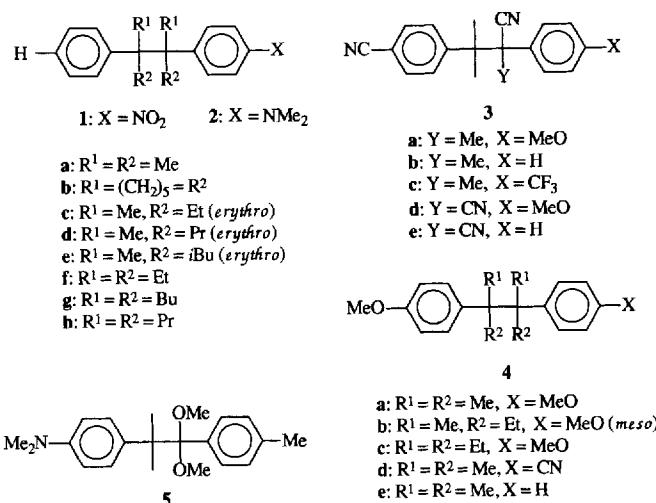
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert.

andeuten, entsprechen die Reaktionen (a) und (c) formal einer Homolyse, während die alternativen Prozesse (b) und (d) eine Heterolyse beschreiben.



Wir haben aus den Substraten **1–5** mit zwei Benzyleinheiten eine Reihe direkt beobachtbarer Radikal-Ionen erzeugt<sup>[1, 3, 4]</sup>, die unimolekulare C-C-Bindungsspaltungen gemäß den Gleichungen (a)–(d) eingehen. Bei der Auswahl der Radikal-Ionen wurde berücksichtigt, daß eine optimale Überlappung zwischen den Orbitalen des  $\pi$ -Systems, in dem das ungepaarte Elektron lokalisiert ist, und den Orbitalen der zu spaltenden C-C-Bindung gewährleistet ist<sup>[3, 5]</sup>. In allen untersuchten Fällen<sup>[3, 4]</sup> waren die C-C-Bindungsspaltungen unter den Reaktionsbedingungen irreversibel, was auch in Experimenten mit stereochemisch reinen *erythro/threo*- oder *meso/dl*-Radikal-Ionen-Vorstufen gefunden wurde. Die kinetischen Daten der Mesolyse (Tabelle 1) wurden durch ESR- und UV/VIS-Spektroskopie, Flash-Photolyse, Puls-Radiolyse, zeitaufgelöste Fluoreszenzmessung sowie Cyclovoltammetrie (CV) erhalten<sup>[3, 4]</sup>; die Messungen erfolgten in polaren Solventien, um die Bildung von Ionenpaaren und von Aggregaten auszuschließen. Die beobachteten Primärfragmente weisen die thermodynamisch vorhergesagte Verteilung der Elek-

tronen auf<sup>[3, 4]</sup>. In allen Fällen ließen sich die isolierten Produkte mit einer Spaltung der zentralen C-C-Bindung in Einklang bringen<sup>[3, 4]</sup>.



Die Berechnung der thermodynamischen Daten der Mesolyse basiert auf einem einfachen thermodynamischen Kreisprozeß<sup>[1, 6, 7]</sup>. Unabhängig davon, auf welche Weise (homo- oder heterolytisch) die C-C-Bindung gespalten wird, ist die Gibbs-Energie der Mesolyse  $\Delta G_m^{\ddagger}$  eine Funktion der Gibbs-Energie der Homolyse  $\Delta G_h$  der Verbindung A–B sowie der Differenz zwischen dem Redoxpotential von A–B und desjenigen der erzeug-

Tabelle 1. Kinetische und thermodynamische Daten der Mesolyse von **1–5**.

Verb. [a]	$\lg(k_m)$ (300 K)	Methode [b]	$\Delta G_m^{\ddagger}$ [kcal/mol <sup>-1</sup> ] [c]	$E_{AB}^{\ddagger}$ [d] [V]	$E_{AB}^0$ [d] [V]	$E_{A(B)}^{\ddagger}$ [d] [V]	$E_{A(B)}^0$ [d] [V]
<b>1c</b>	−7.4	ESR [e]	42.0	−1.098		−0.355	
<b>1d</b>	−7.0	ESR [e], UV [e]	40.3	−1.094		−0.382	
<b>1e</b>	−4.7	ESR [e], UV [e]	35.0	−1.083		−0.378	
<b>1f</b>	−3.2	ESR [e], UV [e], CV [e,f]	34.5	−1.080		−0.372	
<b>1g</b>	−2.5	ESR [e], CV [e]	32.0	−1.067		−0.384	
<b>1h</b>	−2.7	ESR [e]	31.5	−1.052		−0.374	
<b>2a</b>	−0.2	ESR [f,g,i], CV [f,g]	42.3		0.715		−0.460
<b>2b</b>	0.7	CV [f]	42.2		0.700		−0.501
<b>2c</b>	1.3	ESR [g], CV [f,g]	40.5		0.724		−0.460
<b>2d</b>	1.6	ESR [g], CV [g]	39.2		0.674		−0.453
<b>2e</b>	1.8	ESR [g], CV [f,g]	35.5		0.655		−0.420
<b>2f</b>	5.2	FP [g]	33.0		0.682		−0.411
<b>2g</b>	5.7	FP [g], CV [h]	31.6		0.613		−0.471
<b>2h</b>	5.6	FP [g], CV [h]	31.4		0.659		−0.434
<b>3a</b>	5.9	Q [f] , PR [f,j], CV [i]	38.7	−2.177		−0.744	
<b>3b</b>	7.0	Q [f], PR [f,j]	39.7	−2.168		−0.596	
<b>3c</b>	8.6	Q [f], PR [f,j]	40.0	−2.105		−0.327	
<b>3d</b>	9.6	Q [f]	35.2	−1.836		0.223	
<b>3e</b>	≥10.5	Q [f]	33.8	−1.815		0.416	
<b>4a</b>	8.8	Q [g], TRF [k]	41.7		1.518		−0.091
<b>4b</b>	9.1	Q [g], TRF [k]	41.0		1.510		−0.094
<b>4c</b>	9.6	Q [g], TRF [k]	34.0		1.382		0.038
<b>4d</b>	6.4	Q [g], FP [i]	41.7		1.548		−0.091
<b>4e</b>	7.4	Q [g], TRF [k]	41.7		1.508		−0.091
<b>5</b>	0.2	CV [i]	44.1		0.772		−0.460

[a] Radikal-Ionen-Vorläufer. [b] Methode zur Bestimmung der kinetischen Parameter (die mit unterschiedlichen Methoden bestimmten Reaktionsgeschwindigkeiten stimmen gut überein): ESR = Aktivierungsparameter, bestimmt durch ESR-Spektroskopie; UV = Reaktionsgeschwindigkeit bei der Standardtemperatur, bestimmt durch UV/VIS-Spektroskopie; CV = Aktivierungsparameter, bestimmt durch Cyclovoltammetrie (alle angeführten Lösungsmittel enthielten 0.1 M Tetramethylammoniumperchlorat, Tetrabutylammoniumperchlorat oder Lithiumperchlorat); FP = Aktivierungsenergie, bestimmt durch Flash-Photolyse; Q = Reaktionsgeschwindigkeit bei der Standardtemperatur, bestimmt durch Quantenausbeuten-Experimente; PR = Reaktionsgeschwindigkeit bei der Standardtemperatur, bestimmt durch Pulsradiolyse; TRF = Reaktionsgeschwindigkeit, bestimmt durch zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen. Die verwendeten Lösungsmittel sind in den angegebenen Fußnoten verankert. [c] Gibbs-Energie für die Homolyse der Radikal-Ionen-Vorläufer, bestimmt in Xylool oder Decalin in Gegenwart eines Überschusses von Thiophenol oder 1,4-Cyclohexadien als Radikalfänger (berechnet über 300 K). [d] Redoxpotentiale (gegen SCE), bestimmt nach der in Lit. [9] angegebenen Vorschrift. [e] Me<sub>2</sub>SO. [f] CH<sub>3</sub>CN. [g] CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH. [h] PrCN/EtBr. [i] CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. [j] MeOH. [k] Et<sub>2</sub>O. [l] NH<sub>3</sub> (flüssig).

ten ionischen Fragmente ( $\Delta G_m = \Delta G_h - 23.06 \Delta E$ , wobei  $\Delta E = E_{AB}^0 - E_A^0$  (oder  $E_B^0$ ) für Bindungsspaltungen in Radikal-Kationen oder  $\Delta E = E_A^0$  (oder  $E_B^0$ ) –  $E_{AB}^0$  für solche in Radikal-Anionen). Die thermodynamischen Faktoren bestimmen, ob das ungepaarte Elektron zu Beginn an A oder an B lokalisiert ist<sup>[3, 4]</sup>, und auf welche Weise die Spaltung stattfindet (homolytisch oder heterolytisch)<sup>[3, 4]</sup>.

In unseren Systemen wurde  $\Delta G_h$  aus den experimentell erhaltenen  $\Delta G_h^+$ -Werten abgeschätzt. Diese Näherung gilt ( $\pm 3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), wenn für die Kupplung der Radikale nur eine geringe Aktivierungsenergie notwendig ist (d. h. die Reaktion diffusionskontrolliert ist) und man die Thermolyse unter den Bedingungen durchführt, bei denen die Möglichkeit zur Rekombination in der Solvathülle minimiert ist<sup>[8]</sup>. Diese Bedingungen wurden bei unseren Verbindungen bereits untersucht<sup>[3, 4]</sup>. Die Redoxpotentiale der Radikal-Ionen und der ionischen Fragmente wurden mit Hilfe einer Technik bestimmt<sup>[9]</sup>, die auf der Krümmung der Marcus-Funktion für den Elektronenübergang zwischen Elektrode und der zu untersuchenden Substanz basiert. Die Ergebnisse sind mit denen vergleichbar, die durch andere Methoden erhalten wurden<sup>[7]</sup>.

Die Gibbs-Energie-Beziehung in Abbildung 1 wurde aus den kinetischen und thermodynamischen Daten (bei 300 K; Tabelle 1) hergeleitet. Die Steigung der durchgezogenen Linie entspricht  $-1$  d. h. sie steht für eine endergonische Reaktion ohne nichtthermodynamische Beiträge (kinetic „overhead“). Der nichtthermodynamische Beitrag ist in diesem Fall als die Differenz zwischen  $\Delta G_m^+$  und  $\Delta G_m$  definiert und entspricht somit dem Wert der Aktivierungsenergie für die exergonische Rückreaktion (d. h. die Bindungsbildung durch Reaktion von Radikalen mit Ionen). Die Auswertung der in Abbildung 1 zusammengefaßten Daten führt zu folgenden wichtigen Schlüssefolgerungen: 1) Die Kurven, die sich durch das Verbinden der experimentell ermittelten Werte im endergonischen Bereich ergeben, haben scheinbar dieselbe Steigung wie die durchgezogene

Linie für die endergonische Reaktion; das bedeutet, die Kinetik dieser Prozesse ist weitestgehend von deren Thermodynamik bestimmt. 2) Die nicht thermodynamischen Beiträge, in Abbildung 1 der vertikale Abstand zwischen den experimentell ermittelten Werten und der durchgezogenen Linie, sind klein ( $2\text{--}4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Diese Beobachtung weist darauf hin, daß die im Vergleich zu homolytischen Bindungsspaltungen in den Molekülen A–B bei Mesolysen auftretende starke Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit<sup>[10]</sup> thermodynamisch bedingt ist und daß der Energieaufwand zur Strukturumordnung im Molekül, der nötig ist, um den Übergangszustand zu erreichen, gering ist.

Die Anpassung an die experimentellen Daten wurden mit einer allgemeinen parabolischen und einer hyperbolischen Funktion (Weller-Typ<sup>[11]</sup>) durchgeführt (gestrichelte Kurven). Die Kurvenform, die man für einen solchen Zusammenhang erwartet, hängt von der Art der Gibbs-Energie-Beziehung ab. Naheliegend ist die lineare Form, die nur eine Näherung sein kann, die quadratische (Marcus-Typ<sup>[12]</sup>) oder die hyperbolische Form (Weller-Typ<sup>[11]</sup>). Diese Kurvenformen sind in der Chemie bekannt, und es wurde gezeigt, daß alle drei Kurven durch ein qualitatives Verfahren, das auf dem Hammond-Postulat und Modellen mit gekreuzten Energiehyperflächen basiert, abgeleitet werden können<sup>[13]</sup>. Von diesen drei möglichen Kurvenformen ist die quadratische Gleichung (e) vom Marcus-Typ<sup>[12]</sup> mit

$$\Delta G_m^+ = \Delta G_0^+ [1 + \Delta G_m/(4 \Delta G_0^+)]^2 \quad (e)$$

einem Parameter am reizvollsten. Dabei ist  $\Delta G_0^+$  die intrinsische Aktivierungsbarriere, die Beiträge der strukturellen Umordnung im Substrat und im Lösungsmittel zur Aktivierungsenergie berücksichtigt<sup>[12]</sup>.

Ursprünglich wurde Gleichung (e) für Elektronentransferreaktionen abgeleitet. Kürzlich wurden analoge Modelle für Reaktionen mit dissoziativem Elektronentransfer und für mesolytische Prozesse von Radikal-Ionen entwickelt, die auf der Beschreibung von Bindungsspaltungen mit einer Morse-Kurve basieren<sup>[14]</sup>.

Die Kombination der Eyring-Gleichung ( $\ln(k_m/T) = \ln(C) - \Delta G_m^+/(RT)$ ) mit der Marcus-Funktion liefert Gleichung (f).

$$\ln(k_m/T) = [\ln(C) - \Delta G_0^+/(RT)] - \Delta G_m/(2RT) - \Delta G_m^2/(16RT \Delta G_0^+) \quad (f)$$

Die Terme in der eckigen Klammer beschreiben den Einfluß von stereoelektronischen und statistischen Faktoren sowie den Energieaufwand, der für die strukturelle Umorganisation von Substrat und Lösungsmittel nötig ist, um den Übergangszustand zu erreichen. Der bezüglich  $\Delta G_m$  lineare Term ist von  $C$ , dem Quotienten aus Boltzmann-Konstante und Planckschem Wirkungsquantum, und  $\Delta G_0^+$  unabhängig. Die intrinsische Aktivierungsenergie  $\Delta G_0^+$  im bezüglich  $\Delta G_m$  quadratischen Term bestimmt die Öffnung der Parabel sowie den Ort des Scheitelpunkts ( $k_{\max}$  bei  $\Delta G_m = -4 \Delta G_0^+$ ). Das Polynom zweiten Grades, das an die Werte in Abbildung 1 am besten angepaßt ist, hat einen Koeffizienten des Terms ersten Grades von  $0.81 \text{ mol kcal}^{-1}$ ; dieser Wert ist fast identisch mit dem, der durch Gleichung (f) definiert wird [ $(2RT)^{-1} = 0.84 \text{ mol kcal}^{-1}$  bei 300 K]. Das bedeutet, daß die Daten mit einer Gibbs-Energie-Beziehung vom Marcus-Typ in einer Variablen gut beschrieben werden.

Die Anpassung der Parabelform an die experimentellen Daten in Abbildung 1, die sich bei der treibenden Kraft  $\Delta G_m$  über einen Bereich von  $40 \text{ kcal mol}^{-1}$  erstreckt, bestätigt die kleinen Werte für die intrinsische Aktivierungsenergie bei mesolytischen

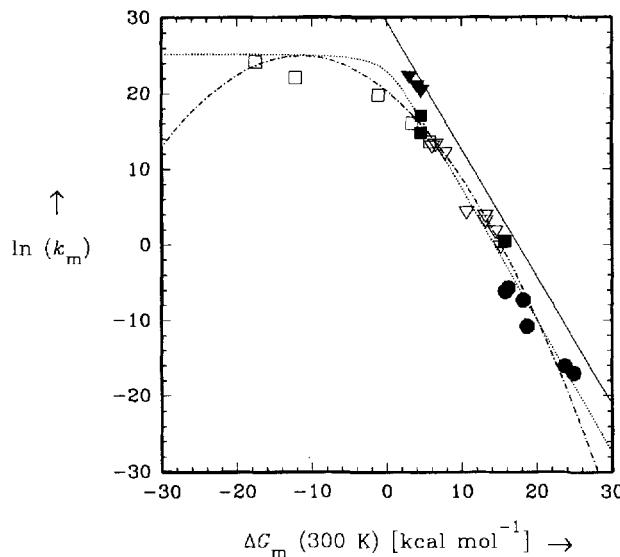


Abb. 1. Gibbs-Energie-Beziehung für die mesolytische Spaltung von C-C-Bindungen in  $\pi$ -Radikal-Ionen von **1c–h** (●), **2** (▽), **3** (□), **4a–c** (▼), **4d, e** und **5** (■). Kinetische Messungen wurden in  $\text{Me}_2\text{SO}$  durchgeführt (**1**–**4**),  $\text{CH}_3\text{CN}$  (**3**–**5**) oder  $\text{CH}_3\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  (**2**<sup>+</sup>, **4**<sup>+</sup>, **5**<sup>+</sup>). Die Zugabe von Elektrolyten zu diesen Lösungen hatte nur einen geringen Effekt auf die beobachteten Geschwindigkeitskonstanten  $k_m$ . Die durchgezogene Linie beschreibt eine hypothetische Reaktion ohne nichtthermodynamische Beiträge ( $k_m = (k_b T/h) \exp(-\Delta G_m/(RT))$ ), d. h. eine Reaktion, die ausschließlich thermodynamisch kontrolliert abläuft. Die gestrichelten Linien zeigen die beste Anpassung mit parabolischen und hyperbolischen (Weller-Typ [11]) Funktionen an die experimentellen Daten.

Spaltungen ( $\Delta G_0^+ \approx 3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). In dieser Beschreibung würden Fehler bei der Bestimmung von  $\Delta G_m$  zu einer Verschiebung der Kurve nach links oder rechts führen; kleinere Abweichungen der experimentellen Daten vom theoretischen Kurvenverlauf sind vermutlich darauf zurückzuführen, daß unterschiedliche Arten der Bindungsspaltung gemeinsam betrachtet werden. Die Arten werden sich im Ausmaß der Ladungsdelokalisierung im Übergangszustand unterscheiden und daher einen unterschiedlich stark stabilisierten Übergangszustand aufweisen<sup>[2–4]</sup>. Eine detailliertere Untersuchung dieser Beschreibung deutet an, daß vier Datensätze vorliegen, die in der Reihenfolge abnehmender intrinsischer Aktivierungsbarrieren den vier möglichen Bindungsspaltungen zugeordnet werden können: homolytische Radikal-Anion-Spaltung [1; Gl. (a)], homolytische Radikal-Kation-Spaltung [2, 4d, e, 5; Gl. (c)], heterolytische Radikal-Anion-Spaltung [3; Gl. (b)] und heterolytische Radikal-Kation-Spaltung [4a, c; Gl. (d)]. Wir arbeiten zur Zeit an der Überprüfung dieser Hypothese und erforschen den inversen Bereich, um die Parabelform der Gibbs-Energie-Beziehung für die mesolytische Spaltung von Einfachbindungen zu bestätigen.

Eingegangen am 24. Juli 1993 [Z 6232]

- [1] P. Maslak, J. N. Narvaez, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 302; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 283.
- [2] P. Maslak, R. D. Guthrie, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2628, 2637.
- [3] P. Maslak, S. L. Asel, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8260; P. Maslak, W. H. Chapman, Jr., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1809; *Tetrahedron* **1990**, *46*, 2715; *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 6334; W. H. Chapman, Jr., Ph. D. Dissertation, The Pennsylvania State University, **1992**.
- [4] P. Maslak, J. N. Narvaez, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 138; P. Maslak, J. N. Narvaez, J. Kula, D. Malinski, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4550; P. Maslak, J. Kula, J. N. Narvaez, *ibid.* **1990**, *55*, 2277; P. Maslak, J. Kula, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1991**, *194*, 293; P. Maslak, J. Kula, J. E. Chateauneuf, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2304; J. N. Narvaez, Ph. D. Dissertation, The Pennsylvania State University, **1993**.
- [5] Der Diederwinkel zwischen der Benzolringebene und der Ebene, in der die zu spaltende Bindung liegt, beträgt fast 90° C. P. Maslak, J. N. Narvaez, M. Parvez, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 602.
- [6] D. D. M. Wayner, V. D. Parker, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 287.
- [7] Beispiele: D. D. M. Wayner, D. J. McPhee, D. Griller, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 132; D. D. M. Wayner, B. A. Sim, J. J. Dannenberg, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4853; E. M. Arnett, S. Venimadhavan, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6967; S. Venimadhavan, K. Amarnath, N. G. Harvey, J.-P. Cheng, E. M. Arnett, *ibid.* **1992**, *114*, 221; F. G. Bordwell, A. V. Satish, *ibid.* **1992**, *114*, 10173; X.-M. Zhang, F. G. Bordwell, *ibid.* **1992**, *114*, 9787; V. D. Parker, K. Handoo, F. Roness, M. Tilstet, *ibid.* **1991**, *113*, 7493; V. D. Parker, *Acta Chem. Scand.* **1992**, *46*, 307.
- [8] C. Rüchardt, H.-D. Beckhaus, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 417; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 429; *ibid.* **1985**, *97*, 531 bzw. **1985**, *24*, 529; *Top. Curr. Chem.* **1986**, *130*, 1; G. Kratt, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1748; G. Kratt, H.-D. Beckhaus, W. Bernlohr, C. Rüchardt, *Thermochim. Acta* **1983**, *62*, 279; X. L. Huang, J. J. Dannenberg, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6367.
- [9] R. J. Klingler, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4186; *ibid.* **1981**, *103*, 5839.
- [10] Neuere Übersicht zur Redoxaktivierung: M. Chanon, M. Rajzmann, F. Chanon, *Tetrahedron* **1989**, *46*, 6193.
- [11] D. Rehm, A. Weller, *Isr. J. Chem.* **1970**, *8*, 259; A. Weller, *Pure Appl. Chem.* **1968**, *16*, 115.
- [12] R. A. Marcus, *Discuss. Faraday Soc.* **1960**, *29*, 21; *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1964**, *15*, 155; *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 679; L. Eberson, *Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry*, Springer, New York, **1987**; R. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta* **1985**, *811*, 265; P. Suppan, *Top. Curr. Chem.* **1991**, *163*, 95.
- [13] J. R. Murdoch, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2159.
- [14] J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6788; *ibid.* **1992**, *114*, 10595; C. P. Andrieux, J.-M. Savéant, D. Zann, *Nouv. J. Chim.* **1984**, *8*, 107.

## Untersuchung der thermischen Zersetzung von Silberoxid mit Raman-Spektroskopie: von AgO-Einheiten zu chemisorbierten O-Atomen auf einer Ag-Oberfläche

Bruno Pettinger, Xinhe Bao, Ian Wilcock, Martin Muhler, Robert Schlögl und Gerhard Ertl\*

Bei der Untersuchung der partiellen katalytischen Oxidation von Methanol an Silberoberflächen stellte sich kürzlich heraus, daß die Wechselwirkung von Sauerstoff mit Silber bei Atmosphärendruck und bei erhöhter Temperatur ( $> 700 \text{ K}$ ) zur Bildung sehr stabiler Spezies führt. Diese wurden als O-Atome identifiziert, die an der Oberfläche eines modifizierten Ag-Gitters chemisorbiert und auch an der katalytischen Oxidation beteiligt sind<sup>[1, 2]</sup>. Um diese O-Spezies, die mit metallischem Silber eine Verbindung eingehen, mit bekannten Silberoxiden zu vergleichen, wurde die vorliegende Raman-spektroskopische Untersuchung über die thermische Zersetzung von Silberoxiden in Sauerstoff-freier Atmosphäre im Temperaturbereich von 300 bis 930 K durchgeführt. Als Ausgangsverbindung wurde  $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{NO}_3$  **1** eingesetzt, das offensichtlich stabil gegenüber der Einwirkung von kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen in der Gasphase ist, im Gegensatz zu normalem Silberoxid, das mit diesen Verunreinigungen stark zur Carbonatbildung im Oberflächenbereich neigt<sup>[3]</sup>.

Stahlgraues pulverförmiges **1** wurde durch anodische Oxidation in einem Handschuhkasten hergestellt<sup>[4]</sup>. Die Experimente wurden in einer selbstkonstruierten Reaktionszelle durchgeführt, die mit der Meßapparatur, die aus einem Raman-Spektrometer (SPEX Triplamate) und einem Diodenarray-Detektor (OMA II von EG & G) bestand, verbunden wurde<sup>[5, 6]</sup>. Um Temperaturgradienten zu minimieren, wurde das Pulver als dünne Scheibe auf eine Silberunterlage in einen Edelstahlträger gepreßt, der dann an die Frontseite des zylindrischen Ofens montiert wurde. Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement, das mit dem Träger Kontakt hatte, kontrolliert.

Silberoxide sind relativ empfindlich in bezug auf photochemische Reduktions- und Reoxidationsprozesse. Diese Effekte erschweren Raman-spektroskopische Untersuchungen, insbesondere an  $\text{Ag}_2\text{O}$ <sup>[7–9]</sup>. Deshalb wurde bei unseren Untersuchungen die Laserintensität ( $\lambda_{\text{ex}} = 514.5 \text{ nm}$ ) auf etwa 20 mW reduziert; erkennbare lichtinduzierte Veränderungen der Probe wurden unter diesen Bedingungen nicht mehr beobachtet.

Abbildung 1 zeigt Raman-Spektren von **1**, die die chemischen Veränderungen der Probe in Abhängigkeit von der schrittweise erhöhten Temperatur widerspiegeln. Um  $T = 300 \text{ K}$  weist das Spektrum im wesentlichen nur eine Bande bei  $410 \text{ cm}^{-1}$  auf, die charakteristisch für die AgO-Gruppe in **1** ist, sowie eine zusätzliche Schulter bei  $450 \text{ cm}^{-1}$ . Die Zuordnung der Bande bei  $410 \text{ cm}^{-1}$  folgt aus früheren IR- und Raman-Untersuchungen entsprechender Verbindungen ( $410 \leq \tilde{\nu} \leq 430$ )<sup>[7, 9]</sup>.

Wird die Temperatur auf 380 K erhöht, so nimmt die Intensität der Bande bei  $410 \text{ cm}^{-1}$  ab und gleichzeitig die der Schulter bei ca.  $450 \text{ cm}^{-1}$  zu. Zusätzlich treten neue spektrale Strukturen zwischen 800 und  $1040 \text{ cm}^{-1}$  auf. Letztere wird den  $\text{NO}_3^-$ -Ionen zugeordnet, die sich nun vom ursprünglichen Gitter trennen und somit einen erhöhten Beitrag zur Raman-Streuung liefern. Die Zuordnung der an Intensität zunehmenden Bande bei etwa  $803 \text{ cm}^{-1}$  wird später diskutiert. Die Erhöhung der Probentem-

[\*] Prof. G. Ertl, Dr. B. Pettinger, Dr. X. Bao, Dr. I. Wilcock, Dr. M. Muhler, Prof. R. Schlögl  
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft  
Faradayweg 4–6, D-14195 Berlin  
Telefax: Int. + 30/8327595