

Hartwig Kelm, Helmut Stieger und Gordon M. Harris

Der Lösungsmittelleffekt auf die Isomerisierungsreaktion des *trans*-Diaquo-dioxalato-chrom(III)-Anions

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main und dem Department of Chemistry, State University of New York at Buffalo

(Eingegangen am 30. März 1971)

Die Isomerisierung des *trans*-[Cr(C₂O₄)₂(H₂O)₂]⁻-Ions wurde in wäßrigen Mischungen von Methanol, Äthanol, Isopropylalkohol, tert.-Butylalkohol, Aceton und Dioxan mit bis zu 50 Gew.-% organischer Komponente untersucht. Der deutliche Lösungsmittelleffekt auf die Geschwindigkeitskonstante kann nicht anhand eines die Eigenschaften des Lösungsmittelsystems charakterisierenden Parameters quantitativ beschrieben werden. Analog der Verwendung des empirischen *Y*-Parameters von Grunwald und Winstein wird die Isomerisierungsreaktion des Komplex-Ions mit der Reaktion der Epoxidbildung aus dem Äthylenchlorhydrin-Anion verglichen. Aus der gewonnenen Korrelation werden Schlüsse auf den Mechanismus der Isomerisierung gezogen.

The Solvent Effect on the Isomerization Reaction of the *trans*-Diaquo-dioxalatochromium(III) Anion

The isomerization reaction of the *trans*-[Cr(C₂O₄)₂(H₂O)₂]⁻ ion was investigated in aqueous mixtures of methanol, ethanol, isopropyl alcohol, *tert*-butyl alcohol, acetone, and dioxane with up to 50% of the organic component. The distinct solvent effect on the rate constant cannot be described by a parameter characterising the solvent system. By analogy to the use of the empirical *Y*-parameter of Grunwald and Winstein the isomerization of the complex ion is compared with the formation reaction of epoxide from ethylenechlorohydrin. From the obtained correlation conclusions are drawn with respect to the mechanism of the isomerization reaction.

Die bisherigen Untersuchungen der Reaktionen des Aquo-oxalato-chrom(III)-Systems in wäßrigen Lösungen haben zu der Annahme geführt, daß die Isomerisierung der *trans*- bzw. *cis*-Form des Diaquo-dioxalato-chrom(III)-Anions¹⁾ und die Racemisierung der *cis*-Form des eben genannten Komplex-Ions²⁾ und des Trioxalato-chrom(III)-Anions³⁾ wegen ihres deutlich schnelleren Ablaufs über einen anderen Mechanismus verlaufen als die Gruppe der sehr viel langsameren Substitutionen⁴⁾ der Ionen [Cr(C₂O₄)_n(H₂O)_{6-2n}]³⁻²ⁿ. Andererseits vermutete man, es handele sich bei den Substitutionen um einen Zweistufenprozeß, bei dem

¹⁾ R. E. Hamm, J. Amer. chem. Soc. **75**, 609 (1953); H. L. Schläfer, H. Gausmann und W. Tausch, Z. physik. Chem., N. F. **34**, 114 (1962); H. Kelm, H. Stieger und G. M. Harris, ebenda **67**, 98 (1969).

²⁾ G. L. Welch und R. E. Hamm, Inorg. Chem. **2**, 295 (1963).

³⁾ N. W. D. Beese und H. L. Johnson, Trans. Faraday Soc. **31**, 1632 (1935); G. K. Schweitzer und J. L. Rose, J. physik. Chem. **56**, 428 (1952).

die erste Stufe bereits eine Umlagerung erlaubt. Wegen der dann zu erwartenden einfacheren Verhältnisse im Fall der Umlagerungsreaktionen wurde die Isomerisierungsreaktion des *trans*-Diaquo-dioxalato-chrom(III)-Anions hinsichtlich des primären Salzeffekts, der Kationenkatalyse und der pH-Abhängigkeit untersucht. Von den vier diskutierten Mechanismen der Isomerisierung, nämlich einer intramolekularen Verdrillung, dem Ringöffnungsmechanismus eines Oxalato-liganden, dem Aquo-liganden-Dissoziationsmechanismus und dem Wasser-Assoziationsmechanismus konnte die Untersuchung der Kinetik des Sauerstoffaustauschs zwischen Wassermolekülen des Lösungsmittels und dem Diaquo-dioxalato-chrom(III)-Anion⁵⁾ die beiden letztgenannten Mechanismen aufgrund eines Vergleichs der Geschwindigkeitskonstanten als unwahrscheinlich ausschalten.

Die beiden nunmehr noch zur Diskussion stehenden Mechanismen der Isomerisierungsreaktion sind in Abbild. 1 schematisch dargestellt. Die intramolekulare Verdrillung (a), auch „trigonal twist“ genannt, erfordert für die Isomerisierung bei der Ausbildung des trigonal-prismatischen Übergangszustands eine gleichzeitige Veränderung von mindestens drei der Metall-Liganden-Bindungen, nicht jedoch die völlige Ablösung dieser Bindungen. Im Fall des Ringöffnungsmechanismus (b) stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der ring-offenen und den beiden geometrisch isomeren ringgeschlossenen Formen des Oxalato-liganden ein. Die Ausbildung der wahrscheinlich als Zwischenprodukt anzusehenden ring-offenen Form des Komplex-Ions erfordert die vollständige Lösung einer (Oxalat)Sauerstoff-Metallbindung, wobei ein Teil der über den ganzen Komplex verteilten negativen Ladung zumindest vorübergehend an der ungebundenen Carboxylatgruppe des Oxalato-liganden lokalisiert wird.

Aufgrund der bisherigen Erfahrungen mit dem Lösungsmittel einfluß auf Reaktionen, die über polare bzw. unpolare Übergangszustände verlaufen, sollte es möglich sein, mit einer Lösungsmittelvariation, d.h. mit einer Untersuchung der Isomerisierungsreaktion in einer Serie von Lösungsmitteln mit abgestufter Polarität, die Zahl der Möglichkeiten für die denkbaren Mechanismen der Isomerisierung weiter einzuzugrenzen.

Ergebnisse

Die Isomerisierungsreaktion wurde in sechs Lösungsmittelsystemen, nämlich wäßrigen Mischungen von Methanol, Äthanol, Isopropylalkohol, tert.-Butylalkohol, Aceton und Dioxan verfolgt. Für jedes der genannten Systeme wurde die Zusammensetzung mehrfach variiert (5–50 Gew.-% an organischer Komponente). Die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten für die Isomerisierung in diesen Lösungsmitteln sind in der Tab. zusammengefaßt. Die aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten stellen Mittelwerte von zwei bis vier Individualkonstanten dar. Der maximale Fehler der Mittelwerte beträgt etwa 5%.

Als allgemeine Regel läßt sich erkennen, daß die Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung mit zunehmendem Anteil an organischer Komponente im Lösungsmittel monoton abnehmen. Für Aceton-Wasser- und Dioxan-Wasser-Gemische ist die Abnahme deutlich stärker als für Alkohol-Wasser-Gemische. So erreicht die Erniedrigung der Geschwindigkeit bei Gemischen mit 50% organischer Komponente für das Dioxan-Wasser-System einen Faktor von etwa 7 und für das Methanol-Wasser-System einen Faktor von etwa 4.4 gegenüber der Geschwindigkeit in reinem Wasser.

⁴⁾ K. V. Krishnamurty und G. M. Harris, J. phys. Chem. **64**, 346 (1960); D. Banerjee und M. S. Mohan, Inorg. nuclear Chem. Letters **26**, 613 (1964); H. Kelm und G. M. Harris, Inorg. Chem. **6**, 706 (1967).

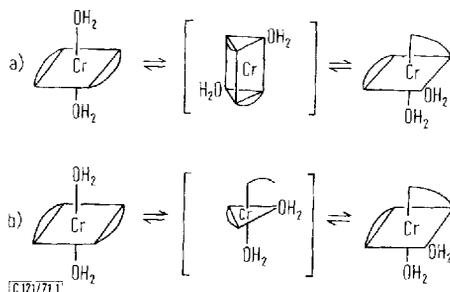
⁵⁾ H. Stieger, G. M. Harris und H. Kelm, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **74**, 262 (1970).

Geschwindigkeitskonstanten für die Isomerisierung des *trans*-Diaquo-dioxalato-chrom(III)-Anions (Li-Salz) in wäßrigen Lösungsmittelgemischen bei 25°

Gew.-% organische Komponente	$k \cdot 10^3 \text{ (min}^{-1}) \pm 5\%$					
	Aceton	Dioxan	Methanol	Äthanol	Isopropyl- alkohol	tert.-Butyl- alkohol
0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0
5	20.8	21.7	22.6	21.7	21.4	21.4
10	15.5	18.2	18.8	17.3	17.4	17.2
15	12.5	15.1	16.2	14.0	13.9	15.0
20	10.0	12.6	13.7	11.6	11.7	12.1
25	8.50	9.84	11.8	9.46	10.1	11.2
30	7.03	8.35	10.0	8.06	8.70	10.3
40	5.02	5.27	7.55	5.96	7.10	8.83
50	3.87	3.70	6.13	4.70	5.83	7.58

Diskussion

Der in Abbild. 1 dargestellte Mechanismus (a) mit intramolekularer Verdrillung, die vermutlich ohne vollständige Trennung von Bindungen und ohne Ladungspolarisation erfolgen würde, läßt keinen oder nur einen geringen Lösungsmittelleffekt erwarten. Das heißt, in diesem Fall sollte der Unterschied zwischen der Solvation des Ausgangszustandes und der Solvation des Übergangszustandes nur sehr gering sein. Die beobachtete Erniedrigung der Reaktionsgeschwindigkeit bei zunehmendem Gehalt an organischer Lösungsmittelkomponente erscheint aber wesentlich deutlicher, als man für diesen Mechanismus erwarten kann.



Abbild. 1. Schematische Darstellung der diskutierten Mechanismen für die *trans/cis*-Umlagerung des Diaquo-dioxalato-chrom(III)-Anions

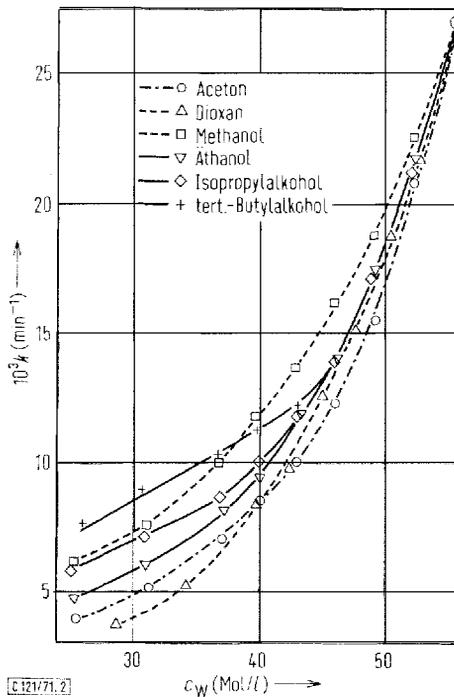
Demgegenüber läßt der Ringöffnungsmechanismus (b) mit Ladungslokalisierung an der freiwerdenden Carboxylatgruppe eine deutliche Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Polarität des Lösungsmittels vermuten.

Das Polaritätskriterium für das Lösungsmittel führt unmittelbar zu der Frage, ob ein Lösungsmittel und besonders ein Lösungsmittelgemisch als ein einheitliches Medium, eventuell sogar in erster Näherung als ein Kontinuum, anzusehen ist, das durch einen Polaritätsparameter charakterisierbar ist. Nach der Theorie von

Born⁶⁾ über die Wechselwirkungen zwischen einem geladenen Teilchen und einem durch die Dielektrizitätskonstante charakterisierten Kontinuum sollen die Logarithmen der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten eine lineare Beziehung mit der jeweiligen reziproken Dielektrizitätskonstante ergeben.

Eine solche Auftragung der Meßergebnisse ergibt weder Geraden für die jeweiligen Lösungsmittelsysteme noch besitzen die erhaltenen Kurven gleiche Steigungen. Die stark vereinfachte Vorstellung von primär elektrostatischen Wechselwirkungen und einem Kontinuum für das Lösungsmittel ist somit nicht anwendbar. Besonders die starken Abweichungen von der geforderten Linearität im Fall des tert.-Butylalkohol-Wasser-Systems lassen Vermutungen aufkommen, ob nicht etwa bei höheren Gehalten an organischer Komponente im Lösungsmittel eine Mizellenbildung, das heißt eine mikroskopische Entmischung, oder wenigstens eine selektive Solvation der reagierenden Spezies erfolgt.

Die Untersuchungen der säurekatalysierten Isomerisierung⁷⁾ ergaben Anhaltspunkte, daß neben dem Proton auch eine Anzahl Wassermoleküle am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt ist. Aus diesem Grund erschien eine Überprüfung



Abbild. 2. Abhängigkeit der Isomerisierungsgeschwindigkeitskonstanten von der Molarität des Wassers

6) M. Born, Z. Physik. **1**, 45 (1920); A. A. Frost und R. G. Pearson, Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen, 2. Aufl., S. 126 ff., Verlag Chemie GmbH Weinheim/Bergstr. 1964.

7) H. Kelm, H. Stieger und G. M. Harris, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **73**, 939 (1969).

der Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der molaren Wasserkonzentration sinnvoll. Man kann aus Abbild. 2 erkennen, daß kein linearer Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstante der Umlagerung und der Wasserkonzentration besteht. Darüber hinaus verhalten sich die verschiedenen Mischsysteme unterschiedlich, d.h. der Wassergehalt eines solchen Systems stellt im Hinblick auf die Isomerisierung keinen für das Medium charakteristischen Parameter dar. Bei einer Darstellung von $\lg k$ gegen den Logarithmus der Wasserkonzentration wäre bei einer resultierenden Linearität den Steigungswerten die „scheinbare“ Ordnung der Reaktion hinsichtlich des Wassers zu entnehmen, die gelegentlich bei Hydrolysereaktionen als Kriterium der Molekularität der Reaktion gewertet wird. Die zwischen den Werten 3 bis 4.5 streuenden Anfangssteigungen solcher Kurven für die hier ermittelten Lösungsmittelleffekte lassen keine solchen Schlußfolgerungen zu.

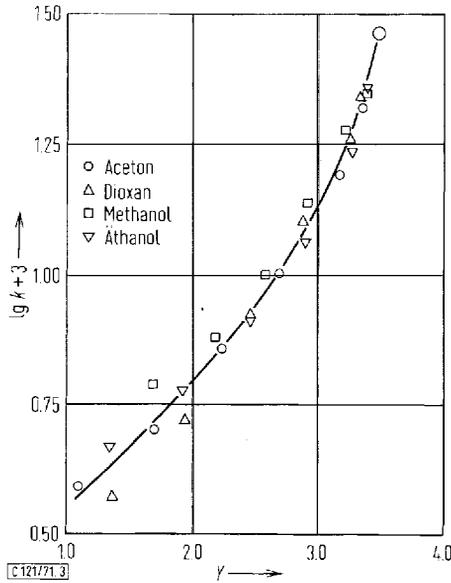
In ähnlicher Weise versagen auch die sonst gelegentlich zur Charakterisierung der Polarität eines Lösungsmittels herangezogenen Parameter, wie zum Beispiel der aus spektroskopischen Daten gewonnene E_T -Parameter⁷⁾. Vor allem das unterschiedliche Verhalten der einzelnen Lösungsmittelsysteme bei Anwendung von Parametern, die für das Mischsystem allein ermittelt wurden, lassen die Vermutung aufkommen, daß beim Einbringen der reagierenden Spezies spezielle, hauptsächlich von der organischen Komponente verursachte Wechselwirkungen zwischen Molekülen des binären Lösungsmittels und der gelösten Substanz auftreten. Dabei bleibt die Frage noch offen, ob diese Wechselwirkungen und ihre Veränderungen bei der Ausbildung des Übergangszustandes von der Art der gelösten Substanz oder vom Typ der Reaktion vornehmlich bestimmt werden, welcher die gelöste Substanz unterworfen ist.

Während die erste Art der Wechselwirkungen nur in wenigen Ausnahmefällen experimentell oder gar theoretisch erfaßt werden kann, zum Beispiel in den Fällen der Komplex- oder Wasserstoffbrückenbildung, können die für einen Reaktionstyp spezifischen Wechselwirkungen manchmal empirisch beschrieben werden. In solchen Fällen werden Beispiele von Reaktionen, deren Mechanismus man aufgrund mehrerer Befunde als wahrscheinlich gesichert ansehen kann, herausgegriffen und in den zur Diskussion stehenden Lösungsmitteln quantitativ verfolgt. Setzt man in der Serie von Lösungsmitteln eines als Standard, so können die Abweichungen der Meßwerte von diesem Standardwert als Maß für den Lösungsmittelleffekt bei diesem Reaktionstyp dienen. *Grunwald* und *Winstein*⁹⁾ haben auf diese Weise aus kinetischen Messungen der Hydrolyse des tert.-Butylchlorids eine Serie von Y -Parametern ermittelt, die im Hinblick auf den Mechanismus der Hydrolyse die Ionisationsfähigkeit des Mediums beschreiben.

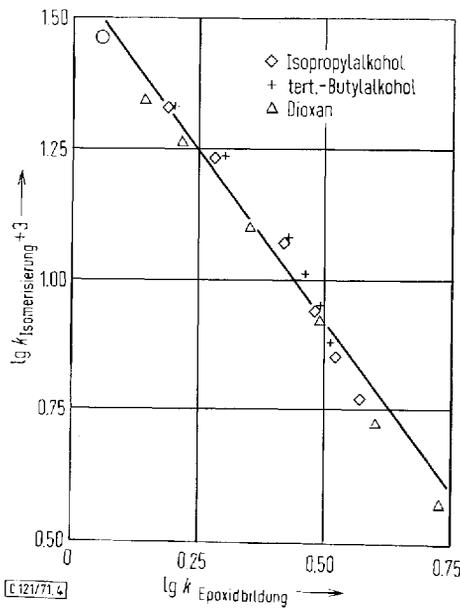
Benutzt man den Y -Parameter zur Beschreibung des Lösungsmittelleffekts der Isomerisierungsreaktion des *trans*-Diaquo-dioxalato-chrom(III)-Anions, so erhält man, wie aus Abbild. 3 zu ersehen ist, eine brauchbare Korrelation für vier der benutzten Lösungsmittelsysteme. Für die wäßrigen Gemische von Isopropylalkohol und tert.-Butylalkohol sind keine Y -Werte bekannt. Die Abweichungen der Meßwerte von der eingezeichneten Kurve betragen maximal $\pm 20\%$. Dies bedeutet, daß die Beziehung zwischen der Geschwindigkeitskonstante und der Ionisationsfähigkeit des Mediums im wesentlichen von der Art der organischen Komponente unabhängig ist,

⁸⁾ *Ch. Reichardt* und *K. Dimroth*, Fortschr. chem. Forsch. **11**, 1 (1969).

⁹⁾ *E. Grunwald* und *S. Winstein*, J. Amer. chem. Soc. **70**, 846 (1948); *S. Winstein*, *E. Grunwald* und *M. W. Jones*, ebenda **73**, 2700 (1951); *A. H. Fainberg* und *S. Winstein*, ebenda **78**, 2770 (1956).



Abbild. 3. Lösungsmittelleffekt auf die Geschwindigkeitskonstante der Isomerisierungsreaktion als Funktion des Grunwald-Winstein-Y-Parameters



Abbild. 4. Korrelation der Isomerisierungsreaktion mit der Epoxidbildungsreaktion in drei Lösungsmittelsystemen

jedoch keine lineare Beziehung darstellt. Bedenkt man die Unterschiede im Reaktionstyp der beiden hier miteinander verglichenen Reaktionen, nämlich die Spaltung einer Kohlenstoff-Halogen-Bindung unter Ausbildung eines dipolaren Übergangszustands einerseits und die Spaltung einer Metall-Sauerstoff-Bindung unter Lokalisierung einer negativen Ladung am Carboxylatrest beim angenommenen Umlagerungsmechanismus andererseits, so ist die mäßige Korrelation verständlich. Der so eingeschlagene Weg zur Beschreibung des Lösungsmittelleffekts erscheint jedoch als der zur Zeit erfolgversprechendste.

Eine andere Reaktion, die im Prinzip den Übergang von einer lokalisierten negativen Ladung im Ausgangszustand zu einer delokalisierten Ladung im Übergangszustand, also eine Umkehr der Verhältnisse, wie sie für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Isomerisierungsreaktion hier angenommen werden, darstellt, ist die alkalische Cyclisierung des Äthylenchlorhydrins, deren Mechanismus wie folgt postuliert wird¹⁰⁾:



Dabei ist dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Äthylenoxidbildung aus dem Äthylenchlorhydrin-Anion ein sich schnell einstellendes Deprotonierungsgleichgewicht vorgelagert. Bei dieser sehr eingehend¹¹⁾ untersuchten Cyclisierungsreaktion wurde auch der Lösungsmiteinfluß mit Ausnahme des Aceton-Wasser-Systems in sämtlichen hier interessierenden Mischsystemen studiert. Vor einer Korrelation mit der hier zur Diskussion stehenden Isomerisierungsreaktion muß jedoch gesichert sein, daß keine zusätzlichen Einflüsse, zum Beispiel Verschiebungen des vorgelagerten Gleichgewichts, in den Vergleich eingehen. Tatsächlich erfolgt in den Methanol-Wasser- und Äthanol-Wasser-Systemen eine Veränderung des vorgelagerten Deprotonierungsgleichgewichts. Somit bleiben für den Korrelationsversuch der beiden Reaktionen noch die Systeme der wäßrigen Mischungen von Isopropylalkohol, tert.-Butylalkohol und Dioxan. Die Korrelation (Abbild. 4) ergibt in guter Näherung eine Linearität für die drei Lösungsmittelsysteme. Die Steigung der Geraden ist negativ, da es sich ja, wie bereits betont, um einen Vergleich mit einer Umkehrreaktion handelt.

Die Abbildungen 3 und 4 zeigen zunächst, daß die für das Studium des Lösungsmittelleffekts auf die Isomerisierungsreaktion gewählten Mischsysteme keine von der organischen Komponente bestimmten spezifischen Wechselwirkungen mit der reagierenden Spezies ausüben. Bei den bestehenden Wechselwirkungen handelt es sich vermutlich um solche, die für einen bestimmten Reaktionstyp spezifisch bzw. überwiegend sind. Akzeptiert man eine solche Argumentation, so kann man aus einer bestätigten Korrelation auf eine Typengleichheit oder Ähnlichkeit der geschwin-

¹⁰⁾ S. Winstein und H. J. Lucas, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1576 (1939).

¹¹⁾ W. P. Evans, Z. physik. Chem. **7**, 337 (1891); L. Smith, ebenda **81**, 339 (1912); L. O. Winstrom und J. C. Warner, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1205 (1941); J. E. Stevens, C. L. McCabe und J. C. Warner, ebenda **70**, 2449 (1947).

digkeitsbestimmenden Schritte beider zum Vergleich gebrachten Reaktionen schließen, das heißt man kann die Kenntnisse, die man über die eine Reaktion gewonnen hat, mit einer gewissen Berechtigung auf die andere übertragen. Die eigentliche Ursache des Lösungsmittelleffekts auf die Reaktion, zum Beispiel die Ursache für das Verhalten der Umlagerungsreaktion in wäßrigen tert.-Butylalkohol-Gemischen, wie es in Abbild. 2 auffällt, ist damit nicht geklärt. Hier könnten eventuell die Aktivierungsparameter ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger und vor allem ΔV^\ddagger Aufschluß geben, die in einer folgenden Arbeit behandelt werden sollen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Science Committee der North Atlantic Treaty Organization wird für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit gedankt.

Beschreibung der Versuche

Das Komplexsalz $\text{Li[Cr(C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurde in seiner *trans*-Form nach Werner¹²⁾ dargestellt und durch mehrfache Umkristallisation gereinigt. Zur Herstellung der Lösungsmittelgemische wurden die getrockneten und gereinigten organischen Komponenten und bidestilliertes Wasser möglichst genau eingewogen und vermischt. Wegen der begrenzten Löslichkeit des Komplexsalzes in solchen Mischungen wurde der Gehalt an organischer Komponente zu maximal 50 Gew.-% bemessen.

Für die *kinetischen Messungen* wurden 10^{-2} bis 10^{-3} m Lösungen des Komplexsalzes in den verschiedenen Lösungsmitteln hergestellt. Diese Lösungen der *trans*-Form des Komplexsalzes verändern ihre Lichtabsorption mit der Zeit. Nach Ablauf dieses Prozesses zeigen die Lösungen ein Spektrum, das nahezu demjenigen der *cis*-Verbindung entspricht. Somit ist die Umlagerung fast vollständig und kann durch die Verfolgung der Extinktionsveränderungen, vorteilhafterweise im Wellenlängenbereich von 415–420 nm, quantitativ verfolgt werden. Graphische Darstellungen von $\lg(1-F)$ gegen die Zeit, wobei F den Bruchteil der bereits umgelagerten Menge darstellt, ergeben Geraden, aus deren Steigungen die Geschwindigkeitskonstanten errechnet werden können. Sämtliche Versuche wurden bei $25.0 \pm 0.1^\circ$ durchgeführt.

Zum Beweis dafür, daß es sich auch beim Endprodukt der Reaktion noch um ein Diaquo-dioxalato-chrom(III)-Ion handelt, d. h. daß die Aquoliganden nicht ganz oder teilweise durch die Moleküle der organischen Lösungsmittelkomponente ersetzt worden sind, wurden wäßrige Lösungen des isomerisierten Komplexes mit maximal 50 Gew.-% an organischer Lösungsmittelkomponente versetzt und spektralphotometrisch beobachtet. Dabei war hinsichtlich des Spektrums der gelösten Substanz weder eine Verschiebung der Wellenlänge noch eine Veränderung der Extinktion zu beobachten.

¹²⁾ A. Werner, Liebigs Ann. Chem. **406**, 299 (1914).