

METALL- π -KOMPLEXE VON BENZOLDERIVATEN

X *. ESR- UND ^1H -NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG DES ELEKTRONENAUSTAUSCHES IM SYSTEM BIS(η -AREN)CHROM(0)/ BIS(η -AREN)CHROM(I) **

Ch. ELSCHENBROICH und U. ZENNECK

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Lahnberge, D-3550 Marburg an der Lahn (B.R.D.)

(Eingegangen den 7. Juni 1978)

Summary

The rate constants k_{ex} for electron exchange between bis(η -arene)chromium(0) complexes of toluene, *p*-xylene, mesitylene and durene and the corresponding radical cations were calculated from ^1H NMR line broadening data. Since methyl and aryl protons do not exhibit the same limiting case of pulse strength, a method suggested by Johnson for the determination of k_{ex} which does not require the concentration of the paramagnetic exchange partner to be known, should be applicable. The parameters obtained, $k_{\text{ex}} \approx 3 \times 10^8 \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ and E_a 8.6 kJ mol $^{-1}$ approach values for diffusion controlled reactions. There is no significant influence of the degree of methylation on the rate of electron exchange.

Zusammenfassung

Durch Messung der Verbreiterung der ^1H -NMR-Signale in Proben, die Bis(η -aren)chrom(0)-Komplexe des Toluols, *p*-Xylols, Mesitylens und Durols sowie die korrespondierenden Radikalkationen enthalten, wurden die Geschwindigkeitskonstanten k_{ex} des Elektronenaustausches zwischen diesen Spezies bestimmt. Es wird gezeigt, dass Methyl- und Arylprotonen nicht dem gleichen Austauschgrenzfall folgen und somit eine von Johnson angegebene Methode zur Bestimmung von k_{ex} anwendbar sein sollte, die eine Kenntnis der Konzentration der paramagnetischen Komponente nicht erfordert. Die Parameter $k_{\text{ex}} \approx 3 \times 10^8 \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ und E_a 8.6 kJ mol $^{-1}$ liegen nahe den Werten für diffusionskontrollierte Reaktionen. Ein signifikanter Einfluss des Methylierungsgrades auf die Austauschgeschwindigkeit ist nicht feststellbar.

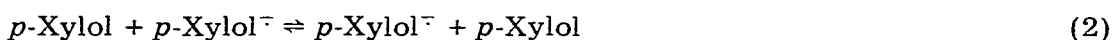
* Teil IX siehe Ref. 1.

** Herrn Professor Ernst Otto Fischer zu seinem 60. Geburtstag am 10. November 1978 gewidmet.

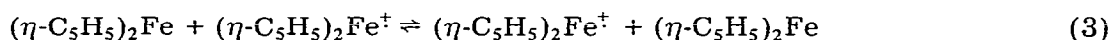
Elektronenaustauschprozesse, d.h. reversible Elektronenübertragungen zwischen Spezies, die sich nur um ein Elektron unterscheiden, stellen die einfachsten Redox-Reaktionen dar und sind deshalb von fundamentaler Bedeutung. Untersuchungen zu diesem Thema liegen aus der anorganischen [2], organischen [3] sowie der metallorganischen Chemie [4,5] vor:



$$(k_{\text{ex}} = 8 \times 10^2 \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1} \text{ [8]})$$



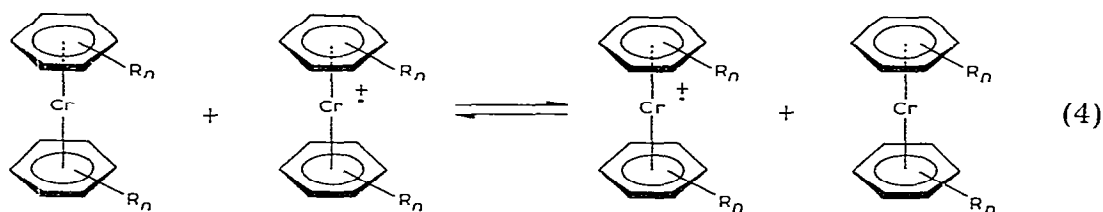
$$k_{\text{ex}} = 3 \times 10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1} \text{ [9]}$$



$$k_{\text{ex}} (25^\circ\text{C}) = 6 \times 10^6 \text{ [5]}; k_{\text{ex}} (-70^\circ\text{C}) = 1.7 \times 10^6 \text{ [6]};$$

$$k_{\text{ex}} (25^\circ\text{C}) = 2 \times 10^8 \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1} \text{ [7]}$$

Uns interessierte besonders die Elektronenaustauschreaktion 4 zwischen Bis(η -aren)chrom(0)-Komplexen und den korrespondierenden Radikalkationen.



Dieses System vereint in sich Aspekte aller drei repräsentativen Reaktionen 1–3, nämlich den leichten Wechsel zwischen den Konfigurationen d^6 und d^5 des Zentralmetalls, das Vorliegen aromatischer Systeme in dia- und paramagnetischer Form sowie die Sandwichkomplex-Struktur. Das Ziel unserer Untersuchung war die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k_{ex} des Elektronenaustausches, der Aktivierungsparameter sowie der Beeinflussung dieser Größen durch Alkylsubstituenten am π -gebundenen Aren. Die Auswahl der Komplexe Bis(toluol)chrom (I), Bis(*p*-xylol)chrom (II), Bis(mesitylen)chrom (III) und Bis(durol)chrom (IV) wurde durch die Untersuchungsmethode diktiert, die das Vorliegen mehrerer Sätze äquivalenter Protonen erfordert (vide infra), so dass Komplexe des Benzols und Hexamethylbenzols nicht mit einbezogen werden konnten.

Methodisches

Zum Studium von Elektronenaustauschprozessen sind bislang folgende Effekte herangezogen worden:

(a) Änderung der chiroptischen Eigenschaften im Verlauf der Reaktion (Beispiel: $[\text{L}(\text{bipy})_3\text{Os}]^{2+}/[\text{D}(\text{bipy})_3\text{Os}]^{3+}$ [10]);

(b) Verteilung einer Isotopensorte ($\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^*\text{O}_4^{2-}$ [11]);

(c) Bestimmung der Geschwindigkeit der Kreuzreaktion $\text{A}_1 + \text{A}_2^{\cdot+} \rightarrow \text{A}_1^{\cdot+} + \text{A}_2$ sowie der Redoxpotentiale $E_0(\text{A}_1/\text{A}_1^{\cdot+})$ und $E_0(\text{A}_2/\text{A}_2^{\cdot+})$, Anwendung der Marcus-Beziehung [12] ($\text{Fc}/\text{Fc}^{\cdot+}$, Fc = Ferrocenderivat [5]);

- (d) Austauschbeitrag zur ESR-Linienbreite (Naphthalin/Naphthalin⁻ [13]);
 (e) Austauschbeitrag zur ¹H-NMR-Linienbreite (*p*-Xylol/*p*-Xylol⁻ [9]).

Methode a ist auf die Austauschreaktion 4 nicht anwendbar, da die Reaktanden achiral sind. Methode b ist zwar prinzipiell geeignet (Mischung von $(\eta\text{-Ar})_2^{53}\text{Cr}^0$ mit $(\eta\text{-Ar})_2^{52}\text{Cr}^{1+}$, Verfolgung der zeitlichen Zunahme des ⁵³Cr-Satelliten-Spektrums via ESR), erfordert jedoch die kostspielige Präparation ⁵³Cr-angereicherter Substrate. Methode c ist experimentell aufwendig. Methode d scheitert mit Ausnahme des Komplexes I an den ungünstigen Löslichkeitseigenschaften der Austauschpartner, die es nicht gestatten, ein ausreichend hohes $(\eta\text{-Ar})_2\text{Cr}^0/\text{Cr}^{1+}$ -Konzentrationsverhältnis einzustellen. Ausserdem ist die Bestimmung der zur Berechnung der Austauschgeschwindigkeit wesentlichen Linienbreitenbeiträge im Falle von ESR-Spektren mit überlappenden Hyperfeinkomponenten mit grosser Unsicherheit behaftet. Wir haben uns daher näher mit Methode e beschäftigt und erläutern zunächst Grundlagen, Anwendbarkeit und Grenzen derselben.

Ausgangspunkt war die bei der Synthese und Charakterisierung des Bis(trimethylsilyl- η -benzol)chroms gemachte Beobachtung, dass bei gleichzeitiger Anwesenheit von Neutralkomplex und Radikalkation die ¹H-NMR-Signale von Aryl- und Trimethylsilylprotonen unterschiedlich stark verbreitert werden [14], wobei der Grad der Verbreiterung vom Betrag der ESR-Kopplungskonstanten an der entsprechenden Position im Radikalkation abhängt. Wie Johnson zeigen konnte [15], lässt sich dieser Effekt unter bestimmten Bedingungen zur Ermittlung der Elektronenaustauschgeschwindigkeit heranziehen. Eine Behandlung unter Verwendung von modifizierten Bloch'schen Gleichungen [16] oder nach der Dichtematrix-Methode [17] liefert für den durch Elektronenaustausch bedingten Beitrag $\Delta T_{2\text{ex}}^{-1}$ zur NMR-Linienbreite:

$$\Delta T_{2\text{ex}}^{-1} = \frac{f_{\text{P}}\tau_{\text{P}}(a^2/4)}{1 + f_{\text{D}}\tau_{\text{P}}^2(a^2/4) + 2\tau_{\text{P}}T_{1\text{e}}^{-1}} \quad (5)$$

wobei $f_{\text{P,D}}$ = Molenbruch der para- bzw. diamagnetischen Komponente P bzw. D, $\tau_{\text{P,D}}$ = Lebensdauer, a = ESR-Hyperfeinkopplungskonstante (rad sec^{-1}), $T_{1\text{e}}$ = Spin-Gitter-Relaxationszeit des Elektrons.

Eine Anwendung von Gl. 5 zur Ermittlung der Elektronenaustauschrate erfordert die Kenntnis der Konzentrationen [P] und [D], der longitudinalen Relaxationszeit $T_{1\text{e}}$, der Kopplungskonstanten a sowie die Messung der NMR-Linienverbreiterung $\Delta T_{2\text{ex}}^{-1}$.

Aus Gl. 5 lassen sich jedoch folgende Grenzfälle ableiten (Gl. 6,7).

$$\text{Wenn } f_{\text{D}}\tau_{\text{P}}^2(a^2/4) \gg 1 + 2\tau_{\text{P}}T_{1\text{e}}^{-1}$$

$$\text{dann gilt } \Delta T_{2\text{ex}}^{-1} = \frac{f_{\text{P}}}{f_{\text{D}}\tau_{\text{P}}} = \frac{1}{\tau_{\text{D}}} = k_{\text{ex}} [\text{P}] \quad (6)$$

langsamer Austausch

(“strong pulse”)

$$\text{Wenn } f_{\text{D}}\tau_{\text{P}}^2(a^2/4) + 2\tau_{\text{P}}T_{1\text{e}}^{-1} \ll 1$$

$$\text{dann gilt } \Delta T_{2\text{ex}}^{-1} = f_P \tau_P (a^2/4) = \frac{[P]a^2}{[D]^2 4 k_{\text{ex}}} \quad (7)$$

rascher Austausch

("weak pulse")

wobei $\tau_P = (k_{\text{ex}} [D])^{-1}$, $\tau_D = (k_{\text{ex}} [P])^{-1}$, k_{ex} = bimolekulare Geschwindigkeitskonstante.

Sind in der paramagnetischen Spezies P Kerne mit stark unterschiedlichen ESR-Kopplungskonstanten a enthalten, so können u.U. beide Grenzfälle gleichzeitig erfüllt sein, indem für Kerne mit grossem a der strong pulse Fall (Gl. 6) und für Kerne mit kleinem a der weak pulse Fall (Gl. 7) gilt. Für diese Situation lässt sich zur Ermittlung von k_{ex} der wesentlich vereinfachte Ausdruck 8 ableiten [15]:

$$\Delta T_{2\text{ex}}^{-1} = \frac{k_{\text{ex}} [P]}{1 + (4 [D]^2 / a^2) k_{\text{ex}}^2} \quad (8)$$

Durch die Anwendung von Gl. 8 auf zwei Sätze äquivalenter Kerne, für die im NMR-Spektrum die Austauschverbreiterungen $\Delta T_{2\text{ex}}^{-1}$ (1) bzw. $\Delta T_{2\text{ex}}^{-1}$ (2) gemessen werden und deren Kopplungskonstanten $a(1)$ bzw. $a(2)$ aus dem ESR-Spektrum der paramagnetischen Form P bekannt sind, lässt sich [P] eliminieren und für k_{ex} Beziehung 9 formulieren [15]:

$$k_{\text{ex}} = \frac{a(1)}{2[D]} \left[\frac{1 - R}{R - (a(1)/a(2))^2} \right]^{1/2} \quad (9)$$

$$\text{mit } R = \frac{\Delta T_{2\text{ex}}^{-1} (1)}{\Delta T_{2\text{ex}}^{-1} (2)}$$

Eine Kenntnis von T_{1e}^{-1} und [P] ist in diesem Fall nicht erforderlich, vielmehr lässt sich nach Ermittlung von k_{ex} (exp. Daten in Gl. 9) mittels Gl. 8 auch die unbekannte Konzentration [P] berechnen.

Ergebnisse und Diskussion

Die für die Anwendung von Gl. 9 benötigten Hyperfeinkopplungskonstanten ($a(1) = a(\text{H}_{\text{Ar}})$, $a(2) = a(\text{H}_{\text{Me}})$) können hochaufgelösten ESR-Spektren entnommen werden [32]. Zur Bestimmung der Elektronenaustauschverbreiterung $\Delta T_{2\text{ex}}^{-1}$ der ^1H -NMR-Signale, ist die Kenntnis der natürlichen Linienbreite der entsprechenden Signale in Abwesenheit von Austausch erforderlich. Da es hierzu der vollständigen Eliminierung des paramagnetischen Komplexkations bedarf, wurden die NMR-Proberöhrchen in ihrer oberen Hälfte mit einem K-Spiegel versehen, mit dessen Hilfe bei der Probepreparation eingeschleppte Komplexkationanteile sukzessive reduziert werden können.

Gemäss der die Reduktion begleitenden Änderung des [P]/[D]-Verhältnisses lassen sich auf diese Weise verschiedene Stadien der ^1H -NMR-Linienverbreiterung erfassen und es können in einer Probe mehrere k_{ex} -Werte bestimmt werden, die zu verschiedenen Konzentrationen [P] bei quasi-konstantem [D] gehören (D wird stets im grossen Überschuss vorgegeben). Die ESR- und ^1H -NMR-spektros-

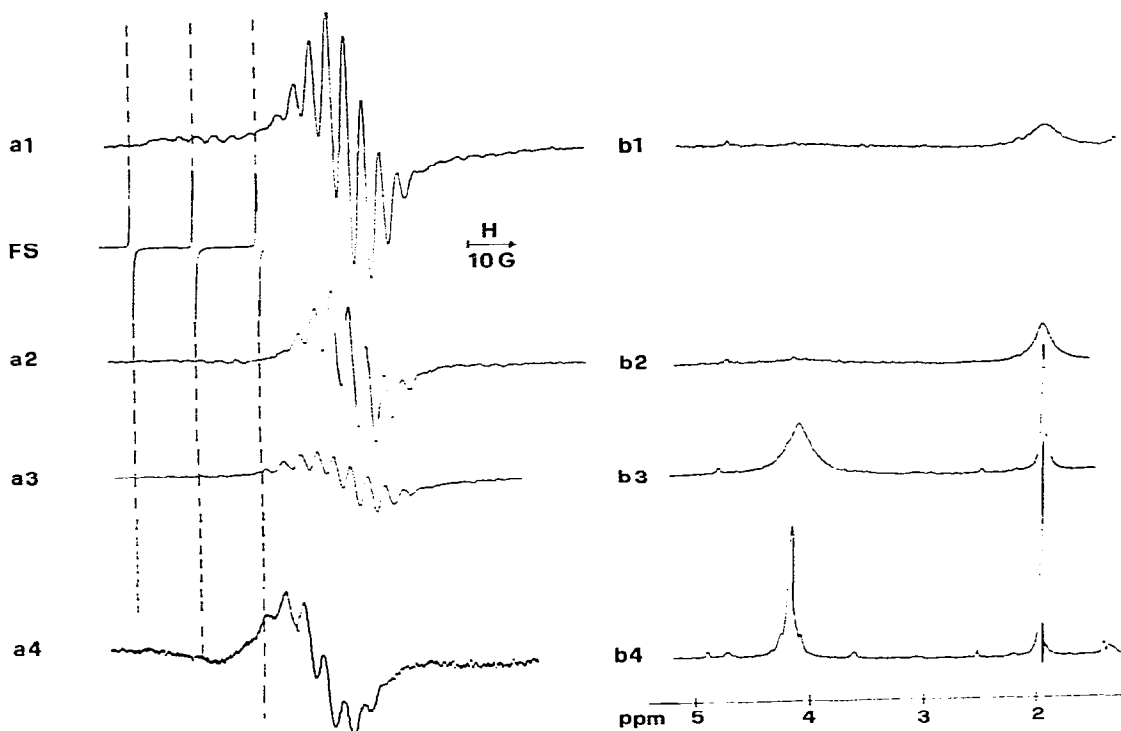


Fig. 1. ESR (a1—a4)- und $^1\text{H-NMR}$ (b1—b4)-spektroskopische Verfolgung der Reduktion einer Probe von $\text{Tol}_2\text{Cr}/\text{Tol}_2\text{Cr}^+$ in Benzol am K-Spiegel. $T = 25^\circ\text{C}$ Spektrum a4 relativ zu a1—a3 10 \times verstärkt. FS: Frémy-Salz, $(g) = 2.0056$.

kopische Verfolgung der Reduktion ist am Beispiel Bis(toluol)chrom(0)/ I^{\ddagger} in Fig. 1 dargestellt. Parallel zur Verschärfung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale von I nimmt die Intensität des ESR-Signals von I^{\ddagger} ab. Auch nach erschöpfender Reduktion bleibt aber eine restliche ESR-Absorption erhalten. Die verglichen mit I^{\ddagger} ($\langle g \rangle = 1.9870$, $a(\text{H}_{\text{Ar}}) = 3.55 \text{ G}$) veränderten Parameter ($\langle g \rangle = 1.9914$, $a(\text{H}_{\text{Ar}}) = 4.1 \text{ G}$) und insbesondere das Fehlen einer Mittellinie zeigen jedoch, dass das ESR-Spektrum a4 nicht von restlichem I^{\ddagger} , sondern von einer neuen paramagnetischen Spezies herrührt. Wie wir am Beispiel $[(\eta\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}^{\text{I}}]^{\ddagger}$ zeigen konnten [18], wird die Reduktion des Bis(benzol)chrom(I)-Kations in aprotischen Medien stets von einer Deprotonierung zu dem neutralen Radikal $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}^{\text{I}}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)$ begleitet. Eine derartige Deprotonierung, die zu einem ESR-Spektrum mit gerader Zahl von Hyperfeinkomponenten führt, nehmen wir auch im Falle von I^{\ddagger} an. Aufgrund der veränderten Struktur spielen jedoch die paramagnetischen Deprotonierungsprodukte als Partner im Elektronenaustausch mit den Neutralkomplexen keine Rolle, so dass ihre Gegenwart bei der Bestimmung von k_{ex} nicht stört (vgl. Fig. 2: scharfe $^1\text{H-NMR}$ -Absorptionen für I—IV trotz restlicher ESR-Intensität).

Die nach erschöpfender Reduktion am K-Spiegel erhaltenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind gemeinsam mit den jeweiligen ESR-Spektren für I bis IV in Fig. 2 wiedergegeben. Als Beispiel für ein durch Elektronenaustausch verbreitertes

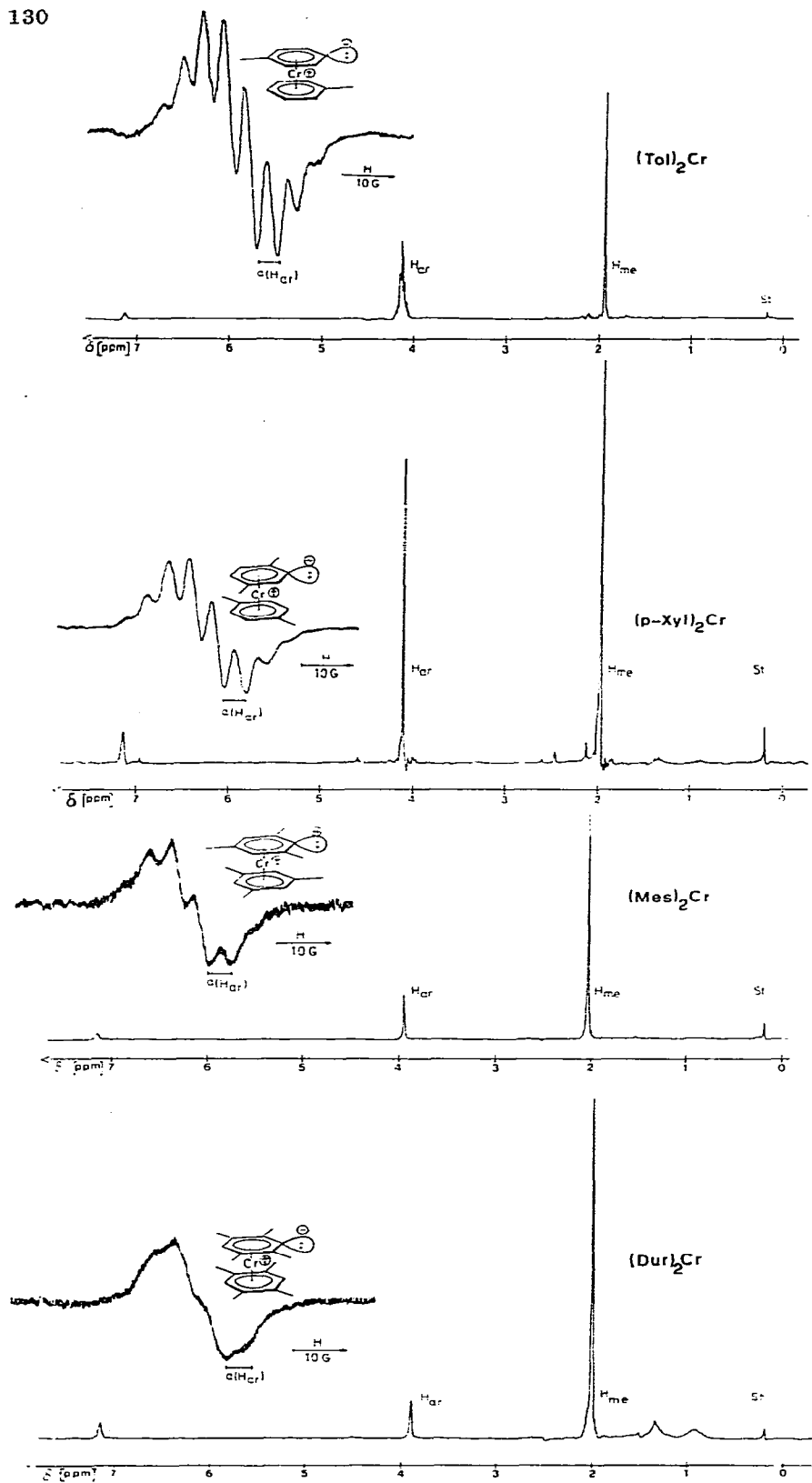


Fig. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren vollständig reduzierter Proben von I–IV und ESR-Spektren der entsprechenden deprotonierten Komplexkationen. Lösungsmittel: Benzol- d_6 , $T = 26.5^\circ\text{C}$. ^{en}

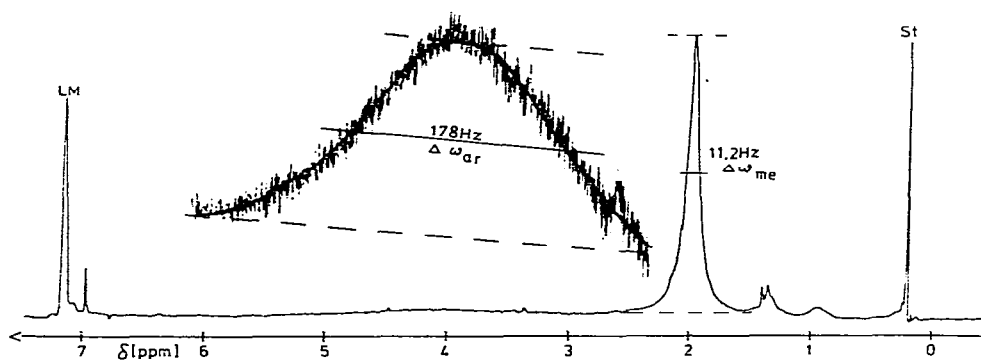


Fig. 3. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eines Gemisches von $(p\text{-Xylol})_2\text{Cr}(0)$ ($7.8 \times 10^{-2} M$) und $(p\text{-Xylol})_2\text{CrI}^{\ddagger}$ ($8.7 \times 10^{-7} M$) in Benzol- d_6 , $T = 26.5^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, wie es zur Auswertung benutzt wurde, zeigt Fig. 3 die NMR-Absorption einer Lösung, die $(p\text{-Xyl})_2\text{Cr}^0$ (II) und das korrespondierende Radikalkation im Verhältnis $\text{II}/\text{II}^{\ddagger} = 1/10^{-5}$ enthält*.

Vor Anwendung der Beziehung 9 ist sicherzustellen, dass die ihrer Ableitung zugrunde liegende Bedingung des Befolgens unterschiedlicher Austauschgrenzfälle für verschiedene Sätze äquivalenter Protonen erfüllt ist. Da nach Gl. 6 die NMR-Linienverbreiterung $\Delta T_{2\text{ex}}^{-1}$ bei Befolgen des strong pulse-Falles proportional k_{ex} ist, sich nach Gl. 7 für den weak pulse-Fall jedoch eine Proportionalität zu k_{ex}^{-1} ergibt, ist in der Temperaturabhängigkeit von $\Delta T_{2\text{ex}}^{-1}$ ein Kriterium zur Unterscheidung der beiden Grenzfälle gegeben. In Fig. 4 sind daher für $\text{I}/\text{I}^{\ddagger}$ die $\Delta T_{2\text{ex}}^{-1}$ -Werte der Aryl- sowie der Methylprotonen als Funktion der Temperatur aufgetragen.

Für die Arylprotonen gilt der strong pulse-Fall, indem $\Delta T_{2\text{ex}}^{-1}(H_{\text{Ar}})$ in einem weiten Bereich nahezu linear mit der Temperatur zunimmt. Die Methylprotonensignale hingegen zeigen für $T \geq -30^\circ\text{C}$ die für den weak pulse-Fall charakteristische Abnahme von $\Delta T_{2\text{ex}}^{-1}(H_{\text{Me}})$ mit steigender Temperatur. Die aus den $^1\text{H-NMR}$ -Linienverbreiterungen mittels Gl. 9 berechneten bimolekularen Elektronenaustausch-Geschwindigkeitskonstanten k_{ex} sind in Tab. 1 angegeben**. Sie liegen zwischen entsprechenden Daten des Systems Aren/Arenradikalanion (Benzol/Benzol $^{\cdot-}$ $k_{\text{ex}} = 5.2 \times 10^7$; $p\text{-Xylol}/p\text{-Xylol}^{\cdot-}$ $k_{\text{ex}} = 4.3 \times 10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$; 18°C , Dimethoxyethan, Gegenion K^+ [21]) und Austauschraten für die Kombination Neutralverbindung/Radikalkation (Phenoxazin/Phenoxazin $^{\cdot+}$ $k_{\text{ex}} = 4.5 \times 10^9$; N,N - p -Phenylendiamin/ N,N - p -Phenylendiamin $^{\cdot+}$ $k_{\text{ex}} = 7.5 \times 10^8$; 25°C , Acetonitril, elektrochemische Oxidation [22]; $\text{Cr}(\text{bipy})_3/\text{Cr}(\text{bipy})_3^{\cdot+}$ $k = 1.5 \times 10^9$; 25°C , Dimethylformamid [23]).

Für das System $\text{I}/\text{I}^{\ddagger}$, welches sich durch eine ausreichende Löslichkeit der

* Für die NMR-spektroskopische Praxis an Bis(aren)chrom(0)-Komplexen ist von Bedeutung, dass die $\eta\text{-Aren-}^1\text{H-NMR}$ -Signale bereits durch die Anwesenheit des gleichstrukturierten Radikalkations in $10^{-7} M$ Konzentration fast bis zur Unbeobachtbarkeit verbreitert werden. Die in einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung [19] NMR-spektroskopischer Daten für eine Reihe alkylierter Bis-($\eta\text{-benzol}$)chrom(0)-Komplexe registrierten breiten Singulets im $\eta\text{-Aren}$ -Bereich sind somit nicht verwunderlich.

** Vollständiges Messprotokoll und Fehlerdiskussion s. Ref. 20.

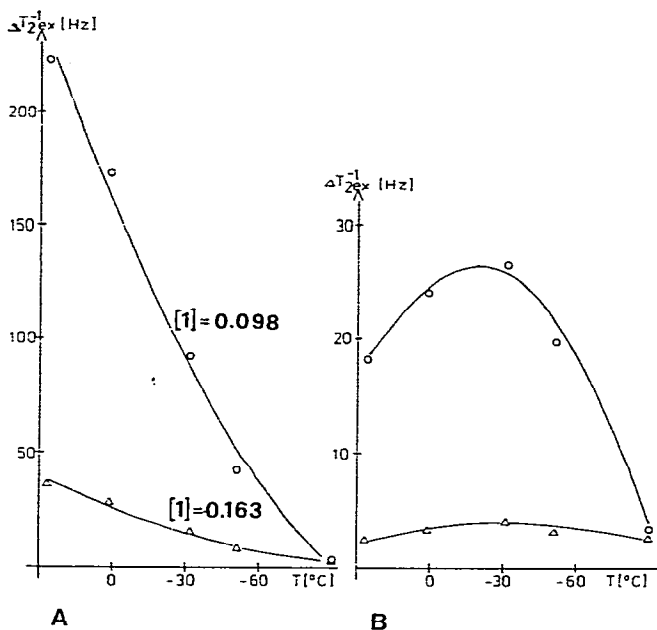


Fig. 4. Temperaturabhängigkeit des Austauschbeitrages ΔT_{2ex}^{-1} zur $^1\text{H-NMR}$ -Linienbreite für das System $(\text{Toluol})_2\text{Cr}/(\text{Toluol})_2\text{Cr}^{\ddagger}$, I/I^{\ddagger} , in $\text{Toluol-}d_8$; (A) Arylprotonensignal; (B) Methylprotonensignal. Konzentration der diamagnetischen Komponente 0.098 M (obere Kurven) bzw. 0.163 M (untere Kurven).

diamagnetischen Komponente auch bei tiefen Temperaturen auszeichnet, haben wir die folgenden Aktivierungsparameter bestimmt (Fig. 3): $(\text{CH}_3\text{-}\eta\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}^0 / [(\text{CH}_3\text{-}\eta\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}^{\ddagger}]^{\ddagger}$ $A = 1.1 \times 10^9$, $E_a = +8.7 \text{ kJ mol}^{-1}$, bzw. $\Delta G^{\ddagger} = +31.7 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H^{\ddagger} = +6.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^{\ddagger} = -87 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Die gefundenen Werte liegen bezüglich k_{ex} nahe den für diffusionskontrollierte Reaktionen typischen Größen und, was E_a betrifft, im Bereich der Diffusionskontrolle [24]. Somit sollte es möglich sein, die experimentell ermittelte Temperaturabhängigkeit der Austauschrate auf die Änderung des Frequenzfaktors A mit der Temperatur zurückzuführen. Aus Beziehung 10 für den Frequenzfaktor A für Kollisionen gelöster Reaktionspartner lässt sich durch Ein-

$$A = 25 r_{AB} D_{AB} N_L / 1000 \quad (10)$$

(r_{AB} , D_{AB} = Summe der Radien bzw. der Diffusionskoeffizienten der Stosspartner A und B)

setzen des Gesetzes von Stokes (Gl. 11) die Näherungsbeziehung 12 erhalten [24].

$$D = kT / 6 \pi \eta r \quad (11)$$

$$A = 1.1 \times 10^5 T / \eta \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1} \quad (12)$$

Da die Viskosität η sich nach Gl. 13 angenähert exponentiell mit der Temperatur ändert [25]:

$$1/\eta = C \exp(-E^*/RT) \quad (13)$$

TABELLE 1
ELEKTRONENAUSTAUSCH IM SYSTEM $(\eta\text{-Ar})_2\text{Cr}^0/(\eta\text{-Ar})_2\text{Cr}^{1+}$

| $\eta\text{-Aren}$ | $^1\text{H-NMR}$ $\delta(\text{H}_{\text{Ar}})^a$ (ppm) | $\delta(\text{H}_{\text{Me}})^a$ (ppm) | ESR $a(\text{H}_{\text{Ar}})$ (G) ^b | $a(\text{H}_{\text{Me}})$ (G) ^b | Lösungsmittel (Austauschexp.) | [D] (mol l ⁻¹) | [P] ^c (mol l ⁻¹) [7] | $\Delta T_{2\text{ex}}^{-1}$ (Hz) ^d | $T_{2\text{ex}}^{-1}$ (Hz) ^d | $k_{\text{ex}} \times 10^{-8}$ (l mol ⁻¹ sec ⁻¹) ^e |
|--------------------|---|---|---|--|--|-------------------------------|---|---|--|---|
| Toluol | 4.25 | 2.15 | 3.55 ± 0.05 | 0.55 ± 0.1 | Cyclohexan-d ₁₂ | 0.117 | | 12.8 | 1.8 | 1.1 |
| | 4.20 | | | | | 1.48 | | 13.1 | 1.4 | 0.11 |
| | 4.15 | 1.92 | | | | 0.086 | | 18.4 | 1.55 | 2.3 |
| | 4.12 | 1.93 | | | | 0.098 | | 222 | 18.2 | 2.0 |
| <i>p</i> -Xylol | 4.10 | 1.96 | 3.70 ± 0.05 | 0.57 ± 0.05 | Benzol-d ₆ Toluol-d ₈ | 0.163 | | 36 | 2.5 | 1.4 |
| | | | | | | 0.623 | | 26.0 | 1.53 | 0.41 |
| | | | | | | 1.7 | | 12.4 | 0.6 | 0.18 |
| Mesitylen | 3.95 | 2.02 | 3.8 ± 0.2 | <i>f</i> | Benzol-d ₆ Benzol-d ₆ | 0.078 | | 263 | 13.8 | 3.6 |
| | | | | | | 0.074 | | 14 | 1.0 | 3.2 |
| | | | | | | | | 86 | 4.8 | 3.9 |
| DuroI | | | | | Benzol-d ₆ | | | 109 | 7.8 | 3.2 |
| | | | | | | | | 127 | 8.7 | 3.3 |
| | 3.88 | 2.00 | 4.15 ± 0.05 | 0.60 ± 0.05 | | | | 149 | 12.6 | 2.8 |
| | | | | | | 0.042 | | 1.6 | 51 | 6.2 |
| | | | | | | 2.5 | 80 | 9.2 | 3.8 | |
| | | | | | | 3.8 | 119 | 14.6 | 3.7 | |

^a In Abwesenheit von $(\eta\text{-Ar})_2\text{Cr}^{1+}$ gegen TMS als innerem Standard. ^b Methanol, -55°C. ^c Berechnet nach Gl. 8 unter Verwendung von k_{ex} . ^d Austauschverbreiterung der H_{Ar} bzw. H_{Me} -NMR-Signale. ^e ± 30% [20]; $T = +26.5^\circ\text{C}$. ^f Kopplung nicht aufgelöst.

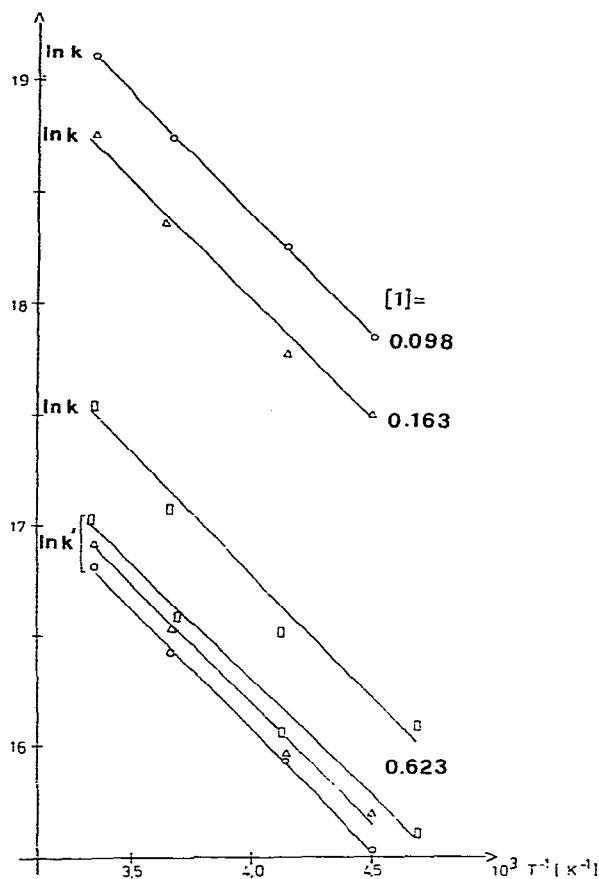


Fig. 5. Arrhenius-Diagramme der Elektronenaustauschreaktion im System I/I^{\ddagger} für drei Konzentrationen der diamagnetischen Komponente: $[I] = 0.098, 0.163$ und $0.623 M$. $k' = k[I]$ Lösungsmittel: Toluol- d_8 .

ergibt sich für die Arrhenius-Beziehung:

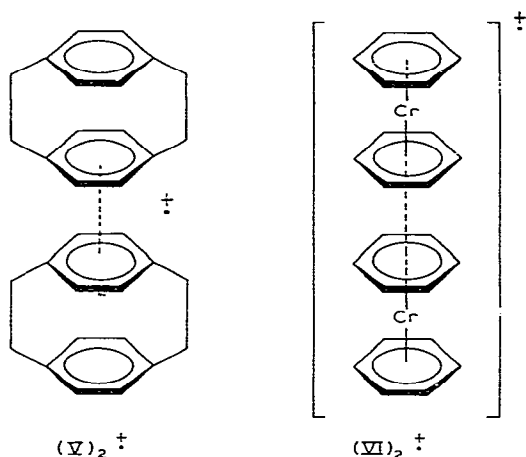
$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) = 1.1 \times 10^5 TC \exp\left[-\left(\frac{E^* + E_a}{RT}\right)\right] \quad (14)$$

Aus einer Darstellung $\ln \eta$ gegen $1/T$ wird für Toluol als Lösungsmittel der Wert $E^* = 8.65 \text{ kJ mol}^{-1}$ erhalten. Dieser Betrag ist praktisch identisch mit der im Austauschexperiment bestimmten Aktivierungsenergie E_a . Offenbar erfolgt also der Elektronenaustausch zwischen Bis(η -aren)chrom(0) und dem korrespondierenden Radikalkation praktisch aktivierungsfrei und die Temperaturabhängigkeit der Austauschrate wird durch die Viskositätsänderung des Lösungsmittels dominiert. Hiermit in Einklang ist auch der Befund, dass der Austausch in Cyclohexan ($\eta(17^\circ\text{C}) = 1.02 \text{ cP}$) etwas langsamer erfolgt als in Toluol ($\eta(17^\circ\text{C}) = 0.61 \text{ cP}$).

Die Aktivierungsenergie von Elektronenaustauschreaktionen setzt sich im wesentlichen aus der Überwindung von Coulomb-Abstoßung, der Energie der Bindungsreorganisation sowie Änderungen der Solvatation zusammen. Diese

Effekte dürften im vorliegenden Fall nur geringe Beiträge liefern, denn die verwendeten unpolaren Lösungsmittel wirken wohl nur schwach solvatisierend. Ausserdem ist die Franck—Condon-Barriere der Bindungsreorganisation sicher sehr niedrig anzusetzen, da das transferierte Elektron in Bis(aren)chrom-Komplexen ein praktisch nichtbindendes MO besetzt, welches fast ausschliesslich Cr $3d_z^2$ -Charakter besitzt [26], so dass sich die Strukturdaten für Neutralkomplex und Komplexkation weitgehendst ähneln [27].

Schliesslich könnten positive Beiträge zu E_a durch negative Beiträge kompensiert werden, die aus einer bindenden Wechselwirkung zwischen Neutralkomplex und Radikalkation stammen. Die Bildung stabiler Assoziate zwischen benzoiden Aromaten und ihren Radikalkationen ist ein genereller Befund [28]. Als Modell für den Übergangszustand der Austauschreaktion 4 ist in dem kürzlich ESR-spektroskopisch charakterisierten Radikalkation des dimeren 4,5,7,8-Tetramethyl[2.2]paracyclophans $(V)_2^+$ [29] ein schönes Beispiel gegeben. Dass sich im Falle des Chromkomplexes kein ESR-spektroskopisch identifizierbares Assoziat $(VI)_2^+$ bildet, mag darauf zurückzuführen sein, dass hier die Wechselwirkung schwächer ist als in $(V)_2^+$, weil sich die Elektronenlücke im



Falle des Cyclophankations in einem peripheren π -MO befindet, während sie im Sandwichkomplexkation weitgehend auf dem Zentralmetall lokalisiert ist. Der vorgeschlagenen Kopf—Kopf-Anordnung* im aktivierten Komplex ist gegenüber einer Seit—Seit-Anordnung der Vorzug zu geben, da sie einen kürzeren, den Elektronenaustausch begünstigenden Cr—Cr $^+$ -Abstand aufweist und durch Ring-Methylierung weniger stark aufgeweitet wird als die Seit—Seit-Anordnung (Cr—Cr $^+$ -Abstand aus Molekülmodellen: Kopf—Kopf $[(C_6H_6)_2Cr]_2^+$ 7.1 Å, $[\{(CH_3)_6C_6\}_2Cr]_2^+$ 7.9 Å; Seit—Seit 8.2 bzw. 10.6 Å). Somit spricht auch der Befund, dass die Austauschrate durch Methylsubstitution nicht signifikant beeinflusst wird, eher für die Kopf—Kopf-Anordnung.

Es bleibt die experimentell gefundene scheinbare Abhängigkeit der Austauschkonstante k_{ex} von $[D]$ zu diskutieren (Tab. 1). k_{ex} ist invariant bezüglich einer

* In Charge—Transfer-Komplexen von Sandwichverbindungen wird die Akzeptorkomponente einem der Liganden- π -System aufgelagert und nicht seitlich an das Zentralmetall gebunden [30].

Änderung von $[P]$, nimmt aber mit steigender Konzentration $[D]$ ab. Das Produkt $k' = k[D]$ ist hingegen nahezu konstant. Die wenigen publizierten Arbeiten, in denen k_{ex} auf eine etwaige Abhängigkeit von $[D]$ überprüft wurde, berichten entweder von konstantem k_{ex} bei Änderung von $[D]$ [31] oder über eine Zunahme von k_{ex} mit zunehmendem $[D]$ [21]. In letzterem Falle, in dem D allerdings in Konzentrationen vorlag, die denen des Lösungsmittels nahe kamen, wurde die Änderung der Dielektrizitätskonstanten des Mediums zur Deutung des Befundes $k_{ex} = f[D]$ herangezogen. Ob die in der vorliegenden Untersuchung gefundene Zunahme von k_{ex} mit abnehmendem $[D]$ methodisch oder mechanistisch bedingt ist, sollte sich klären lassen, wenn es gelingt, Elektronenaustauschraten des Systems Ar_2Cr^0/Ar_2Cr^{I+} auf einem weiteren, unabhängigen Wege zu bestimmen.

Experimentielles

Die Darstellung der Ausgangsverbindungen erfolgte teils über die reduzierende Friedel—Crafts-Synthese, teils durch Metall—Ligand-Cokondensation [1]. Deuterte Lösungsmittel wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die 1H -NMR-Messungen wurden an dem Spektrometer XL 100 (Fa. Varian) in der PFT-Technik durchgeführt (6-100 Pulse a $20 \mu s$). Zur Temperaturkontrolle dienten die Einheit Technotherm Digital 7600 und ein Varian Variable Temperature Controller. ESR-Messungen erfolgten am X-Band Spektrometer EE 12 (Fa. Varian) unter Verwendung von Frémy-Salz als Standard ($g = 2.0056$, $a(^{14}N) = 13.09 G$). Die NMR-Röhrchen (Wilmad, ϕ 5 mm) wurden vor dem Beschicken mit Neutralkomplex und Lösungsmittel in ihrem oberen Bereich mit 10—20 mg Kalium verspiegelt. Die vollständige Reduktion der in Lösung vorhandenen Komplexe erfordert bei Raumtemperatur 24—72 Stunden Kontakt mit dem K-Spiegel. Während dieser Zeitspanne wurde der Zustand der Lösung durch Aufnahme von 1H -NMR- und ESR-Spektren untersucht.

Dank

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Literatur

- 1 Ch. Elschenbroich, R. Möckel und U. Zenneck, *Angew. Chem.*, **90** (1978) 560.
- 2 Specialist Periodical Report: Inorganic Reaction Mechanisms, **1** (1971) 25, **2** (1972) 34, **3** (1974) 42, **4** (1976) 32.
- 3 M. Swarc und J. Jagur-Grodzinski in M. Swarc (Ed.), *Ions and Ion Pairs in Organic Reactions*, Vol. 2, John Wiley, New York, 1974, S. 57.
- 4 M.W. Dietrich und A.C. Wahl, *J. Chem. Phys.*, **38** (1963) 1591.
- 5 J.R. Pladziewicz und J.H. Espenson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95** (1973) 56.
- 6 D.R. Stranks, *Disc. Faraday Soc.*, **29** (1960) 73.
- 7 I. Ruff, V.J. Friedrich, K. Demeter und K. Csillag, *J. Phys. Chem.*, **75** (1971) 3303.
- 8 T.J. Meyer und H. Taube, *Inorg. Chem.*, **7** (1968) 2369.
- 9 E. De Boer und C. MacLean, *J. Chem. Phys.*, **44** (1966) 1334.
- 10 F.P. Dwyer und E.C. Gyrfas, *Nature*, **166** (1950) 481.
- 11 J.C. Sheppard und A.C. Wahl, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79** (1957) 1020.
- 12 R.A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **43** (1965) 679.

- 13 R.L. Ward und S.I. Weissman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 2086.
- 14 Ch. Elschenbroich, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 677.
- 15 C.S. Johnson, Jr., *J. Chem. Phys.*, 39 (1963) 2111.
- 16 H.S. Gutowsky, D.W. MacCall und C.P. Slichter, *J. Chem. Phys.*, 21 (1953) 279; H.M. McConnell, *J. Chem. Phys.*, 25 (1956) 709.
- 17 S. Alexander, *J. Chem. Phys.*, 37 (1962) 974.
- 18 Ch. Elschenbroich, F. Gerson und J. Heinzer, *Z. Naturforsch. B*, 27 (1972) 312.
- 19 V. Graves und J.J. Lagowski, *J. Organometal. Chem.*, 120 (1976) 397.
- 20 U. Zenneck, Diplomarbeit, Universität Marburg, 1977.
- 21 G.L. Malinoski, Jr., W.H. Bruning und R.G. Griffin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2665.
- 22 B.A. Kowert, L. Marcoux und A.J. Bard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 5538.
- 23 T. Saji und S. Aoyagui, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 46 (1973) 2101.
- 24 A.W. Adamson, *Textbook of Physical Chemistry*, Academic Press, New York, 1973, Kap. 15.
- 25 A.W. Adamson, *Textbook of Physical Chemistry*, Academic Press, New York, 1973, Kap. 8.
- 26 K.D. Warren, *Structure and Bonding*, 27 (1976) 45.
- 27 O.V. Starovski und T. Struchkov, *J. Struct. Chem.*, 2 (1961) 152; *Dokl. Chem. Proc. Acad. Sci. SSSR*, 135 (1961) 1329.
- 28 I.C. Lewis und L.S. Singer, *J. Chem. Phys.*, 43 (1965) 2712; O.W. Horwarth und G.K. Fraenkel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 4514; *J. Chem. Phys.*, 52 (1970) 1371; H. van Willigen, E. DeBoer, J.T. Cooper und W.F. Forbes, *J. Chem. Phys.*, 49 (1968) 1190; W.F. Forbes und J.T. Cooper, *Can. J. Chem.*, 46 (1968) 1158; T.C. Chiang und A.H. Reddoch, *J. Chem. Phys.*, 52 (1970) 1371; S. Shih und R.M. Dessau, *J. Chem. Phys.*, 55 (1971) 3757; H. Yoshimi und K. Kuwata, *Mol. Phys.*, 23 (1972) 297; H.P. Fritz, H. Grebauer, P. Friedrich, P. Ecker, R. Artes und U. Schubert, *Z. Naturforsch. B*, 27 (1978) 498.
- 29 J. Bruhin, F. Gerson und H. Ohya-Nishiguchi, *Helv. Chim. Acta*, 60 (1977) 2471.
- 30 R.L. Collins und R. Pettit, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29 (1967) 503.
- 31 R. Chang und C.S. Johnson, Jr., *J. Chem. Phys.*, 46 (1967) 2314.
- 32 Ch. Elschenbroich, R. Möckel und U. Zenneck, *Z. Naturforsch.*, in Vorbereitung.