NOTIZEN

**¹H-Breitlinien-KMR-Untersuchung
des Bis(salicylaldehydato)-(pyridazin)-kobalt(II)-
Komplexes**

¹H-Wide Line NMR Investigation of Bis(salicylaldehydato)-(pyridazine)-Cobalt(II)

H. G. BIEDERMANN, P. K. BURKERT und
K. E. SCHWARZHANS

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen
Universität München

(Z. Naturforsch. **26 b**, 968–969 [1971]; eingegangen am 18. Mai 1971)

Bei der Umsetzung von Bis(salicylaldehydato)-bis(aquo)-kobalt(II) mit dem *N*-Heterozyklus Pyridazin entsteht durch Verdrängung des Axialliganden H₂O der Komplex Bis(salicylaldehydato)-(pyridazin)-kobalt(II)¹, dessen ¹H-Breitlinien-KMR-Spektrum in Abhängigkeit von der Temperatur im festen Zustand aufgenommen wurde.

Abb. 1. ¹H-KMR-Spektrum von Co(sal)₂pyridazin in Abhängigkeit von *T* [°K].

Sonderdruckanforderungen an Dr. P. K. BURKERT, Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität, D-8000 München 2, Arcisstraße 21.

¹ H. G. BIEDERMANN u. K. E. SCHWARZHANS, Z. Naturforsch. **25 b**, 1056 [1970].

In dem relativ hohen Temperaturbereich von *T* = 274–316 [°K] verändert sich die Linienformfunktion im ¹H-KMR-Spektrum beträchtlich (s. Abb., Tab.)

<i>T</i>	Schmale Komponente ¹ H-Halbwertsbreiten		Breite Komponente ¹ H-Halbwertsbreiten	
[°K]	[kHz]	[G]	[kHz]	[G]
365	3,4	0,8	26,2	6,2
345	4,3	1,0	27,4	6,4
316	5,8	1,4	28,5	6,7
295	9,9	2,3	29,3	6,9
274	(16,9)	(4,0)	29,3	6,9
243	—	—	29,3	6,9
208	—	—	29,3	6,9
157	—	—	30,8	7,2
114	—	—	33,1	7,7
93	—	—	34,3	8,0

Tab. 1. ¹H-Halbwertsbreiten des Co(sal)₂pyridazin. * sal = salicylaldehydato.

Diskussion

Man erkennt aus der Tabelle bzw. Abbildung, daß sich aus der breiten ¹H-KMR-Linie, wie sie bei tiefen Temperaturen zu erwarten ist, eine sehr schmale Komponente entwickelt, deren Halbwertsbreite im angegebenen Temperaturbereich bis auf 0,8 [G] sinkt. Die breite Komponente des Signals bleibt von dieser Linienverschmälerung, abgesehen von dem normalen Temperaturverlauf und dem Gebiet von *T* = 208–295 [°K], in dem beide Komponenten offensichtlich ineinander übergehen, unbeeinflußt.

Beim Entstehen der schmalen Komponente des ¹H-KMR-Dispersionssignals handelt es sich um das Auftreten eines Rotationsfreiheitsgrades. Im angegebenen Temperaturbereich reicht die Energie der Wärmebewegung des Gitters (*kT*) aus, um die Höhe der Potentialmulden, in denen Torsionsschwingungen stattfinden, zu überwinden. Offensichtlich beginnt die Molekülgruppe des *N*-Heterozyklus Pyridazin zu rotieren. Das Verschmelzen der zwei Komponenten der Linien tritt ein, wenn die Reorientierungs- und Rotationsfrequenz *ν*_c sich der Linienbreite *Δν* des „starren“ Gitters annähert². Diese Abschätzung liefert für den Fall des Pyridazin-Rings eine Rotationsfrequenz in der Größenordnung

$$\nu_c(295^\circ\text{K}) \cong \Delta\nu \cong 10^5 \text{ Hz.}$$

Eine direkte Bestimmung der entsprechenden Aktivierungsenergie aus der Änderung der Linienbreite *Δν* bzw. des 2. Moments (*Δν*)² ist wegen der Aufspaltung in zwei Komponenten nicht möglich³. Die Rotations-

² E. R. ANDREW u. P. S. ALLEN, J. Chim. physique **63**, 85 [1966].

³ O. J. ZOGAL u. B. STALINSKI, Proc. XIV. Coll. A.M.P.E. R.E., S. 432, Ljubljana 1966, North-Holland Publ. Comp., Amsterdam 1967.

behinderung bei tieferen Temperaturen zeigt das Bestehen einer guten koordinativen Bindung des Stickstoffatoms des Pyridazin-Rings, welches in Orthostellung zum komplexierenden Stickstoff steht, mit der Aldehydfunktion des Salicylaldehydliganden an.

Experimenteller Teil

Die ^1H -KMR-Spektren wurden mit einem Varian-Breitlinien-KMR-Gerät VF 16 aufgenommen, wobei die

variable Frequenzeinheit V-4210 A durch eine Schoemdl-Frequenzdekade ND 100 M stabilisiert war. Die Eichung erfolgte durch einen AEG-Kernresonanz-Magnetfeldmesser.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die Unterstützung dieser Arbeit gedankt.

Die Wirkung von Tetraalkylammoniumionen auf die polarographische Reduktion von Diazoaminobenzolen (Triazenen)

The Influence of Tetraalkylammonium Ions on the Polarographic Reduction of Diazoaminobenzenes (Triazenes)

L. HOLLECK und G. KAZEMIFARD

Chemisches Institut der Hochschule, Bamberg/BRD

(Z. Naturforsch. 26 b, 969–970 [1971]; eingegangen am 5. Februar 1971)

Tetraalkylammonium-Kationen ($\text{TAA}^\oplus$), die verschiedentlich einen negativierenden Einfluß auf die polarographischen Halbstufenpotentiale ($E_{1/2}$) organischer Reduktionsprozesse ausüben^{1–3}, zeigen bei der Reduktion von Diazoaminobenzolen gerade den entgegengesetzten Effekt.

Diazoaminobenzole werden an der Tropfelektrode unter Aufnahme von 4 Elektronen und 4 Protonen zu Anilin und Phenylhydrazin bzw. *p*-substituiertem Anilin und Phenylhydrazin reduziert. Die Bruttoreaktion ist wie folgt zu formulieren⁴:

Wird nun das Diazoaminobenzol, z. B. in methanolischer Lösung, einerseits in Gegenwart von $\text{TAA}^\oplus$ und andererseits von $\text{Li}^\oplus$ als Leitsalzkatation reduziert, so liegen die $E_{1/2}$ bei Gegenwart von $\text{TAA}^\oplus$ — alle Messungen erfolgten bei Raumtemperatur — um den beachtlichen Betrag von 180 mV positiver.

Diese Positivierung zeigt sich auch in gleichem Ausmaß bei fast allen untersuchten substituierten Triazenen und verringert sich nur bei den Verbindungen mit den stärksten elektronensaugenden Substituenten, wie z. B. *p*- COOC_2H_5 - oder *p*-CN-Diazoaminobenzol, bis nahezu zum Zusammenfallen der Halbstufenpotentiale. Abb. 1 veranschaulicht dies.

Abb. 1. Halbstufenpotentiale der Diazoaminobenzole in Methanol ($5 \cdot 10^{-4}$ M Depolarisator, 0,1 M LiCl bzw. 0,1 M $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJ}$).

Die Halbstufenpotentiale, bezogen auf die gesättigte Kalomelektrode (GKE), sind für die untersuchten *p*-substituierten Verbindungen für das eine Leitsalzkatation auf einer Geraden aufgereiht und für das andere Leitsalzkatation auf gleichem Niveau eingezeichnet. Es ergibt sich dabei eine parallel liegende Gerade im Abstand von 180 mV; nur bei den letzten, positivsten liegenden Reduktionspotentialen verringert sich der Abstand auf ca. 50 mV.

Dieser Gang läßt sich mit dem Adsorptionsverhalten der Leitsalzkatationen in unmittelbare Beziehung bringen. Aus den Wechselstrompolarogrammen der Abb. 2 ist zu ersehen, daß die $\text{TAA}^\oplus$ erst ab etwa $-1,3$ V eine merkliche Verminderung der Doppelschichtkapazität infolge ihrer Adsorption bewirken. Eine positivierende Wirkung der $\text{TAA}^\oplus$ tritt nur im Bereich ihrer Adsorption an der Hg-Tropfelektrode auf. Außerhalb dieses Adsorptionsbereichs unterscheiden sich die $E_{1/2}$ praktisch nicht.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. L. HOLLECK, Chem. Institut d. Phil.-Theol. Hochschule Bamberg, D-8600 Bamberg, Am Kranen 12.

¹ L. HOLLECK u. D. BECHER, J. electroanal. Chem. 4, 321 [1962].

² M. E. PEOVER u. J. D. DAVIES, J. electroanal. Chem. 6, 44 [1963].

³ T. FUJINAGA, K. IZUTSU u. T. NOMURA, J. electroanal. Chem. 29, 203 [1971].

⁴ L. HOLLECK u. G. KAZEMIFARD, noch unveröffentlicht.